

Elektronische Struktur und Kristallgittereigenschaften von metastabilen III-(N,V)-Halbleitersystemen



DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Martin Güngerich
aus Marburg/Lahn

Marburg/Lahn 2007

Vom Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am: 26.11.2007

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfram Heimbrod

Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter J. Klar (Universität Gießen)

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2007

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Physikalische Grundlagen	4
2.1	Kristallstruktur	1
2.2	Elastizität und Gitterschwingungen von Kristallen	6
2.2.1	Elastizität	6
2.2.2	Gitterschwingungen	8
2.3	Elektronische Bandstruktur	12
2.3.1	Elektronen im periodischen Kristallpotential	12
2.3.2	Verspannung und hydrostatischer Druck	14
2.3.3	Exzitonen	17
3.	Experimentelle Untersuchungsmethoden	19
3.1	Spektroskopie an Gitterschwingungen (Phononenspektroskopie)	20
3.1.1	Ramanspektroskopie	20
3.1.2	Infrarot-Absorptionsspektroskopie	25
3.2	Spektroskopie elektronischer Zustände	27
3.2.1	Photolumineszenz- und Photolumineszenz- Anregungsspektroskopie	27
3.2.2	Zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie	30
3.2.3	Reflexionsspektroskopie	32
3.2.4	Modulationsspektroskopie	33
3.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie	38
3.4	Optische Spektroskopie unter hydrostatischem Druck	41
3.4.1	Klemmdruckzelle für PL-Spektroskopie	41
3.4.2	Diamantstempelzelle für Ramanspektroskopie	42
4.	Probenherstellung	44
4.1	Metallorganische Gasphasenepitaxie	44
4.2	Molekularstrahlepitaxie	46
4.3	Die untersuchten Probenserien	46
4.4	Hydrogenierung	49
5.	Stickstoffdotierte III-V-Halbleiter - Stand der Forschung	51

6.	Eigenschaften der Kristallgitter einiger stickstoffdotierter III-V-Halbleiter	57
6.1	Ternäre III-V-Halbleiter	57
6.1.1	Das Wirtsgitter und die Gitterphononen	57
6.1.2	Die lokale Umgebung der Stickstoffatome	71
6.1.3	Einfluß der Wasserstoffimplantation auf die Gittereigenschaften	92
6.2	Der quaternäre III-V-Halbleiter (Al,Ga)(N,As)	95
6.2.1	Das Wirtsgitter und die Gitterphononen	95
6.2.2	Die lokale Umgebung der Stickstoffatome	97
6.2.3	Einfluß der Wasserstoffimplantation auf die Gittereigenschaften	99
6.3	Zusammenfassung	100
7.	Elektronische Zustände in Ga(N,As)- und Ga(N,P)-basierten Mischkristallen	101
7.1	Lumineszenzeigenschaften von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$	101
7.2	Untersuchungen zur Bandbildung in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$	117
7.3	Zur vereinheitlichenden Theorie der Bandbildung und ihrem Vergleich mit dem Experiment	142
7.3.1	Entwicklungsstufen der theoretischen Beschreibung	142
7.3.2	Ergebnisse der LCINS-Modellierung von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$	148
7.3.3	Ergebnisse der LCINS-Modellierung von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$	151
7.4	Veränderungen in der elektronischen Struktur einiger verdünntstickstoffhaltiger III-V-Halbleiter durch Hydrogenierung	154
7.5	Zusammenfassung	162
8.	Zusammenfassung	167
	Literaturverzeichnis	170
A.	Publikationsliste	181
B.	Danksagung	183
C.	Lebenslauf	187

1. Einleitung

Seit den Anfängen der Halbleiterphysik in der Mitte des 20. Jahrhunderts hat sich dieses Forschungsgebiet rasant entwickelt und nimmt heute aufgrund unzähliger technischer Anwendungen eine besondere Stellung innerhalb der Physik ein. Neben den rein elektronischen Eigenschaften von Halbleitern haben in zunehmendem Maße auch ihre optischen Anwendungsmöglichkeiten an Bedeutung gewonnen. So sind etwa Leuchtdioden bereits seit mehreren Jahrzehnten in Produkten des täglichen Lebens zu finden. Wurden diese früher primär zu Anzeigenzwecken verwendet, so rückten in jüngerer Zeit mehr und mehr die Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Hochleistungsbeleuchtung mit hohem Wirkungsgrad in den Blickpunkt der Forschung. Mindestens ebenso großer Bedarf besteht nach einem möglichst breiten Spektrum von Halbleiterlasern, an die in den unterschiedlichen möglichen Einsatzbereichen völlig unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich der Emissionswellenlänge und -leistung, aber auch hinsichtlich der Kompatibilität zu den vorhandenen hochintegrierten Schaltkreisen gestellt werden. Als Haupteinsatzgebiete von Halbleiterlasern haben sich die optische Datenübertragung, die medizinische Technik, die Werkstoffbearbeitung, die Anzeigetechnik, sowie die naturwissenschaftliche Meßtechnik herauskristallisiert.

Solch vielfältige Anwendungsfelder können nur deswegen von der Halbleitertechnik abgedeckt werden, weil es vielfach gelungen ist, unterschiedliche Halbleiterverbindungen miteinander zu mischen. Die Herstellung, Erforschung und technische Nutzung der so entstehenden Legierungshalbleiter begann bereits in den 1960er Jahren. Es stellte sich heraus, daß einige halbleitende Mischkristallsysteme, so etwa $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ und $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, sich bereits durch Anwendung klassischer Kristallzuchtverfahren ohne Mischungslücke herstellen lassen. Bei diesen, gelegentlich als „amalgamartig“ bezeichneten Halbleiterlegierungen variiert die für die optischen Emissionseigenschaften entscheidende Bandlückenenergie kontinuierlich mit der Zusammensetzung. Sie ermöglichen es daher, die Emissionswellenlänge im Bereich zwischen den beiden durch die Randkomponenten gegebenen Grenzen durch gezielte Wahl der chemischen Zusammensetzung abzustimmen. Eine große Bedeutung kommt hier den Mischkristallsystemen auf Basis der binären III-V-Halbleiter zu. Einige von Letzteren besitzen, im Gegensatz zu den „klassischen“ Gruppe-IV-Elementhalbleitern Silizium und Germanium, eine direkte fundamentale Bandlücke, die eine Grundvoraussetzung für eine effiziente Lichtemission darstellt.

Ein weiterer Weg zur anwendungsorientierten Abstimmung der optoelektronischen Eigenschaften liegt im absichtlichen Einbau von Störstellenatomen in binäre Halbleitermaterialien. Einen ausgeprägten Störstellencharakter entfaltet eine Atomsorte in einem Halbleitermaterial genau dann, wenn sie sich in grundlegenden chemischen Parametern wie Elektronegativität und Kovalenzradius erheblich von der substituierten Atomsorte des Wirtskristalls unterscheidet. Dies ist insbesondere in den verdünnt-stickstoffhaltigen III-V-Halbleitern wie beispielsweise $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ oder $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ der Fall. Wenn es sich dabei auch formal ebenso um einen Mischkristall handelt wie bei den amalgamartigen Halbleiterkristallen, verhalten sich diese Materialien in optoelektronischer Hinsicht gleichwohl völlig anders. Hier findet man keine kontinuierliche Variation der elektronischen Niveaus mit der Veränderung der Zusammensetzung, sondern vielmehr die Ausbildung stark lokalisierter Defektniveaus. Im Falle von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ sind diese Zustände innerhalb der Bandlücke des Wirtskristalls gelegen und somit optisch aktiv. Diese Tatsache ebnete bereits vor rund 40 Jahren den Weg für die Anwendung dieses Materials in der aktiven Region von Leuchtdioden. Derartige Materialien lassen sich bei Anwendung klassischer Wachstumsverfahren nur mit sehr geringen Störstellenkonzentrationen herstellen. Daher bedurfte es moderner Nichtgleichgewichtsmethoden wie der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) oder der Molekularstrahlepitaxie (MBE), um die Entwicklung der elektronischen Niveaus und der Kristallgittereigenschaften in solch stark gestörten Kristallen auch bei Defektkonzentrationen im Prozentbereich studieren zu können. Dabei wurden von Anfang der 1990er Jahre an überraschende Effekte in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ entdeckt, wo die N-Defektzustände, anders als in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$, innerhalb des Leitungsbandes liegen und sich somit bei geringen Konzentrationen optisch nicht bemerkbar machen. Insbesondere eine starke Rotverschiebung der Bandlücke mit wachsendem x und die sich daraus ergebende Abstimbarkeit der Bandlücke in einem für die optische Telekommunikation wichtigen Spektralbereich wurde zur Grundlage neuer Laseranwendungen des verwandten quaternären Materialsystems $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$. Die Beobachtung, daß diese Bandlückenverkleinerung mit der Bildung und entgegengesetzten Verschiebung eines neuen, energetisch höher gelegenen stickstoffinduzierten Bandes mit großer Zustandsdichte einhergeht, zog ein erneuertes Interesse am Materialsystem $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ nach sich. Wenn Letzteres sich nämlich analog zu $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ verhielte, dann müßte aufgrund der entgegengesetzten energetischen Anordnung von Defektzuständen und Wirtsleitungsband ein N-Störstellenband mit

hoher optischer Zustandsdichte entstehen, welches sich bei steigender Konzentration stark rot verschiebt.

Das vordringliche Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die konzentrationsabhängige Ausbildung optisch aktiver elektronischer Niveaus in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ näher zu untersuchen und diesbezüglich einen Vergleich mit $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ anzustellen. Da in nicht-amalgamartigen Halbleiterlegierungen starke Korrelationen zwischen den lokalen Bindungsverhältnissen und der globalen elektronischen (Band-) Struktur herrscht, werden auch die lokalen Gittereigenschaften in der Umgebung der Störstellen untersucht. Hilfreich dabei ist die selektive Variation der lokalen Stickstoffumgebung durch die Manipulation zusätzlicher Zusammensetzungsparameter. So sorgt eine nachträgliche Implantation von Wasserstoffatomen abhängig vom Wirtsmaterial für eine mehr oder minder vollständige Ausschaltung der elektronischen Störstelleneinflüsse des Stickstoffs. Weiterhin werden exemplarisch am quaternären $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ die Auswirkungen von Substitution auf der Nächste-Nachbar-Schale der Stickstoffatome studiert.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 werden die für das Verständnis der Ergebnisse erforderlichen physikalischen Grundlagen der Halbleiterphysik dargestellt. Kapitel 3 stellt die benutzten Meßverfahren und Versuchsaapparaturen vor. In Kapitel 4 werden die untersuchten Proben und die zu ihrer Herstellung angewandten Kristallzuchtmethoden vorgestellt. Kapitel 5 gibt eine kurze Bestandsaufnahme der bisherigen Forschungsergebnisse, die an verdünnt-stickstoffhaltigen III-V-Halbleitern erzielt wurden. Mit den experimentellen Untersuchungen zur stickstoffinduzierten Veränderung statischer und dynamischer Kristallgittereigenschaften beschäftigt sich Kapitel 6. In Kapitel 7 werden die experimentellen Erkenntnisse bezüglich der stickstoffinduzierten Veränderungen der elektronischen Struktur besprochen, wobei das Hauptaugenmerk auf dem Vergleich zwischen $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ und $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ liegt. In diesem Zusammenhang werden die Grundzüge und zentralen Resultate einer theoretischen Modellierung verdünnt-stickstoffhaltiger III-V-Halbleiter dargestellt und ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen angestellt. Kapitel 8 gibt schließlich eine Zusammenfassung der Arbeit.

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Kristallstruktur

Kristalline Festkörper zeichnen sich durch eine hohe, langreichweitige Ordnung in den räumlichen Positionen ihrer Atome aus. Eine Kristallstruktur wird durch das Gitter und die Basis charakterisiert. Das Gitter besteht aus einer in drei Dimensionen ausgedehnten Menge von Einheitszellen, die durch Verschiebungen \vec{r} um eine ganzzahlige Linearkombination dreier linear unabhängiger, fundamentaler Translationen \vec{a}_i ($i = 1, 2, 3$) ineinander überführt werden können:

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

(Gl. 2.1)

Die Einheitszelle enthält einen oder mehrere Gitterpunkte. An jedem Gitterpunkt befindet sich eine Basiseinheit, die aus einem oder mehreren Atomen in einer für alle Gitterpunkte gleichen räumlichen Anordnung besteht. Obwohl man die Einheitszelle stets so definieren kann, daß sie nur einen einzigen Gitterpunkt aufweist (sog. primitive Elementarzelle), sind Symmetrien häufig besser erkennbar, wenn man eine größere Einheitszelle wählt.

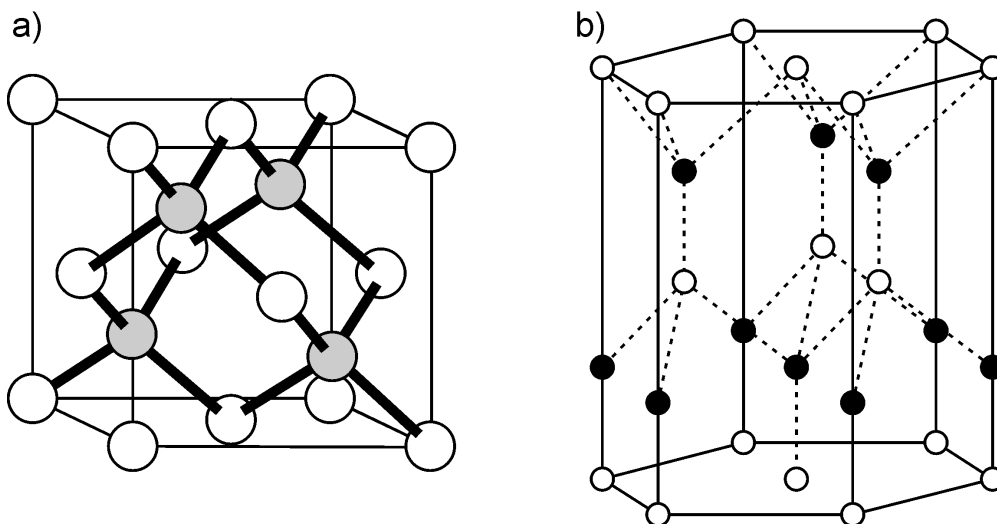


Abbildung 2.1: Anordnungen der Atome in (a) Zinkblende- und (b) Wurzitstruktur.

Die Halbleiter der IV. Hauptgruppe, nämlich Diamant (C), Si und Ge, kristallisieren in der Diamantstruktur. Diese besteht aus einem kubisch-flächenzentrierten (fcc-) Gitter, welches zwei Gitterpunkte pro Einheitszelle enthält, in Verbindung mit einer zweiatomigen Basis. Die beiden gleichen Basisatome sind dabei im ein Viertel der Raumdiagonalen der Einheitszelle gegeneinander verschoben. Die Diamantstruktur geht in die in Abb. 2.1a dargestellte Zinkblende- oder Sphaleritstruktur über, wenn die Basis mit zwei unterschiedlichen Atomen besetzt wird. In der Zinkblendestruktur kristallisieren die in dieser Arbeit relevanten III-V-Verbindungshalbleiter GaP, GaAs und GaSb. GaN kann, abhängig von den Synthesebedingungen, zwei unterschiedliche Kristallstrukturen annehmen. Unter Verwendung kubischer Substrate wie etwa Si oder kubischem SiC, bildet sich auch hier die Zinkblendestruktur aus. Normalerweise kristallisiert GaN jedoch in der hexagonalen Wurzitstruktur, welche in Abb. 2.1b gezeigt ist. Ihr Gitter stellt eine hexagonal-dichteste Kugelpackung (hcp) dar. In dieser Struktur sind die drei Gittervektoren nicht äquivalent, wie es in einem kubischen Kristall der Fall ist. Statt dessen gibt es zwei gleich lange Gittervektoren \vec{a}_i ($i = 1, 2$), die in einem Winkel von 60° aufeinander stehen, und einen Gittervektor \vec{c} , der auf der durch die beiden \vec{a}_i aufgespannten Ebene senkrecht steht. Die beiden Gitterpunkte der Einheitszelle sind um den Vektor $1/2 \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{c})$ gegeneinander verschoben, während die gegenseitige Verschiebung der beiden Basisatome $5/8 \cdot \vec{c}$ beträgt. In der Wurzitstruktur ist ebenso wie in der Zinkblendestruktur jedes Atom tetraedrisch von vier Atomen der jeweils anderen Sorte umgeben. Die chemischen Bindungen sind vorwiegend kovalent und entstehen durch die Überlagerung von sp^3 -Hybridorbitalen der Einzelatome.

Zur mathematischen Beschreibung von Gitterschwingungen und elektronischen Zuständen in Kristallen ist es häufig sinnvoll, vom realen in den reziproken Raum (k -Raum bzw. Quasiimpulsraum) zu wechseln. Aus dem realen wird somit das reziproke Gitter, dessen fundamentale Gittervektoren \vec{b}_i durch einfache Transformationen aus den realen Gittervektoren \vec{a}_i ($i = 1, 2, 3$) hervorgehen:

$$\vec{b}_i = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Darin sind $(i, j, k) = (1, 2, 3)$ und deren zyklische Vertauschungen. Die primitive Elementarzelle des reziproken Gitters ist die erste Brillouinzone, die für das fcc-Gitter

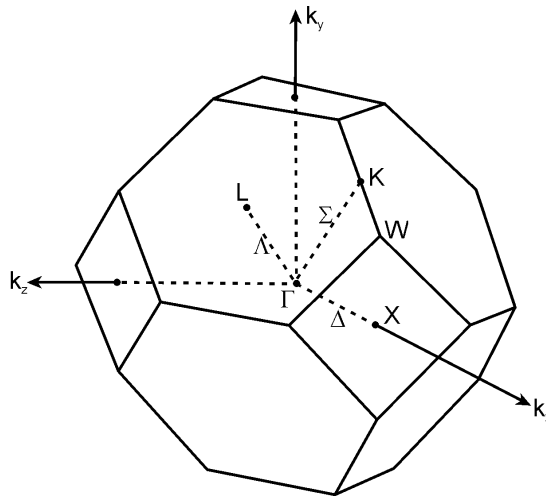


Abbildung 2.2: Erste Brillouinzone und Symmetriepunkte eines kubisch-flächenzentrierten Gitters.

in Abb. 2.2 dargestellt ist. Punkte hoher Symmetrie auf dem Rand der Brillouinzone werden mit lateinischen Großbuchstaben bezeichnet, Symmetrieachsen dagegen mit griechischen Großbuchstaben. Das Zentrum $(0, 0, 0)$ der Brillouinzone, das für elektronische Zustände und Gitterschwingungen eine wichtige Rolle spielt, wird als Γ -Punkt bezeichnet.

2.2 Elastizität und Gitterschwingungen von Kristallen

2.2.1 Elastizität

Das elastische Verhalten eines Festkörpers bei Anwendung makroskopischer äußerer Kräfte wird im Rahmen der klassischen Kontinuumsmechanik beschrieben. ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} , ϵ_{yz} , ϵ_{zx} und ϵ_{xy} sind die Komponenten der infinitesimalen elastischen Dehnung eines Festkörpers. Die Kraft auf eine Flächeneinheit des Festkörpers, durch die die Dehnung verursacht wird, bezeichnet man als Spannung. Die neun Spannungskomponenten sind P_{xx} , P_{xy} , P_{xz} , P_{yx} , P_{yy} , P_{yz} , P_{zx} , P_{zy} und P_{zz} . Der erste Index gibt die Richtung der Kraft an und der zweite die Normalenrichtung der Fläche, auf die die Kraft wirkt. Spannungskomponenten mit zwei gleichen Indizes bedeuten eine Zug- bzw. Druckspannung, während solche mit unterschiedlichen Indizes mit Scherspannungen zu identifizieren sind. Weil die Elastizitätseigenschaften im stationären Zustand definiert werden, muß das resultierende Drehmoment verschwinden, und es gilt:

$$P_{yz} = P_{zy}; P_{zx} = P_{xz}; P_{xy} = P_{yx} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

So verbleiben sechs unabhängige Spannungskomponenten P_{xx} , P_{yy} , P_{zz} , P_{yz} , P_{zx} und P_{xy} . Für hinreichend kleine Spannungen gilt eine direkte Proportionalität zwischen Spannung und Dehnung, welche als Hookesches Gesetz bekannt ist. Schreibt man formal die Spannung und die Dehnung als sechsdimensionale Vektoren, also $\vec{P} = (P_{xx}, P_{yy}, P_{zz}, P_{yz}, P_{zx}, P_{xy})$ und $\vec{\varepsilon} = (\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}, \varepsilon_{xy})$, dann ergibt sich der Zusammenhang

$$\vec{P} = \vec{C} \cdot \vec{\varepsilon} \quad (\text{Gl. 2.4}).$$

Dabei ist \vec{C} die 6×6-dimensionale Matrix der Elastizitätsmoduln. Kubische Kristalle besitzen aufgrund ihrer hohen Symmetrie lediglich drei unabhängige Elastizitätsmoduln C_{11} , C_{12} und C_{44} , wodurch sich \vec{C} vereinfacht zu:

$$\vec{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Die Verformung aufgrund eines hydrostatischen Drucks ($P = P_{xx} = P_{yy} = P_{zz}$) genügt der Bedingung

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \frac{1}{3} \delta \quad (\text{Gl. 2.6}),$$

wobei δ die relative Änderung des Volumens V angibt. Der Kompressionsmodul B , der als $B = \frac{V \cdot dP}{dV}$ definiert ist, ergibt sich für kubische Kristalle zu

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{Gl. 2.7}).$$

Mit der druckinduzierten makroskopischen Deformation eines Kristalls ist die mikroskopische Deformation jeder Einheitszelle verbunden. Dabei ändert sich auch der Abstand b nächster Nachbaratome. Solange die Deformation so gering ist, daß das

Hookesche Gesetz gilt, beträgt die Bindungslänge im hydrostatisch komprimierten Kristall

$$b(P) = b_0 \exp\left(-\frac{P}{3B}\right) \quad (\text{Gl. 2.8}),$$

wobei b_0 die Bindungslänge bei $P = 0$ ist.

Bei hohen Drücken berücksichtigt man üblicherweise die Abweichung vom Hookeschen Gesetz, indem man annimmt, daß der Kompressionsmodul mit dem Druck linear variiert, also

$$\frac{V \cdot dP}{dV} = B(P) = B_0 + B' \cdot P \quad (\text{Gl. 2.9}).$$

Hier ist B_0 der Kompressionsmodul bei $P = 0$.

Durch Integration von Gl. 2.9 erhält man die Zustandsgleichung nach Murnaghan für das druckabhängige Kristallvolumen und daraus wiederum den folgenden Ausdruck für die Bindungslänge:

$$b(P) = b_0 \cdot \left(1 + \frac{B'}{B_0} \cdot P\right)^{\frac{1}{3B'}} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

2.2.2 Gitterschwingungen

In einem Festkörper kann es neben den im vorangegangenen Abschnitt besprochenen statischen Deformationen aufgrund äußerer Kräfte auch zu individuellen Auslenkungen der einzelnen Atome relativ zueinander, und damit zu Gitterschwingungen kommen. Zur Beschreibung der Eigenschaften solcher Oszillationen geht man üblicherweise von der adiabatischen Näherung nach Born und Oppenheimer aus, nach der eine Entkopplung der Kernbewegungen von den Elektronenbewegungen angenommen wird. Man geht davon aus, das Elektronensystem nehme während der Auslenkung der Atomkerne stets instantan Grundzustand an. Letzterer ist jedoch für jeden Auslenkungszustand unterschiedlich. Diese Annahme ist gerechtfertigt, weil die Atomkerne um etwa drei Größenordnungen schwerer als die Elektronen sind. Die Veränderung $V(\{\vec{u}\})$ der potentiellen Energie eines Kristalls als Funktion der Gesamtheit $\{\vec{u}\}$ der Auslenkungen seiner Atome wird zur Gewinnung qualitativer

Aussagen über die Gitterschwingungen meist im Rahmen einer harmonischen Näherung behandelt. Dadurch lassen sich verallgemeinerte Federkonstanten der folgenden Form einführen:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \vec{R}_{k,l} \partial \vec{R}_{k',l'}} = \phi(kl, k'l') \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Hier ist l die laufende Nummer der Einheitszelle, k die laufende Nummer des Atoms in der Einheitszelle, und die \vec{R} sind die Ortsvektoren der jeweiligen Atome. Anschaulich bedeutet daher der Ausdruck $-\phi(kl, k'l')\vec{u}_{k',l'}$ die durch die Auslenkung des Atoms (k',l') auf das Atom (k,l) ausgeübte elastische Kraftwirkung. Die Newtonsche Bewegungsgleichung des Gitters lautet dann

$$M_k \ddot{\vec{u}}_{k,l} + \sum_{k',l'} \phi(kl, k'l') \vec{u}_{k',l'} = 0 \quad (\text{Gl. 2.12}),$$

wobei M_k die Atommasse der Atomsorte k ist.

Bei N Elementarzellen und r Atomen pro Zelle sind dies $3rN$ gekoppelte Differentialgleichungen zweiter Ordnung. Dieses Gleichungssystem besitzt $3rN$ Lösungen, worin sich die Gesamtzahl der Freiheitsgrade der als Massenpunkte angenommenen Kristallatome widerspiegelt. Als Lösungsansatz verwendet man eine ebene Welle

$$\vec{u}_{k,l} = \vec{u}_{k,0} \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{R}_l - \omega t)] \quad (\text{Gl. 2.13}),$$

wobei \vec{q} den Wellenzahlvektor und ω die Frequenz der Welle angibt.

Durch das Einsetzen dieses Ansatzes in die Bewegungsgleichung (Gl. 2.12) und das Ausnutzen der Translationssymmetrie des Kristalls ergibt sich letztendlich die Abhängigkeit $\omega(\vec{q})$, die man „Dispersionsrelation“ nennt. Für jeden Wellenzahlvektor \vec{q} erhält man $3r$ verschiedene Lösungen, die auf die verschiedenen Zweige der Dispersionsrelation führen. In Abb. 2.3 sind exemplarisch die Phononendispersionskurven entlang Achsen hoher Symmetrie für GaAs dargestellt. Phononenfrequenzen ν werden häufig nicht in Hz, sondern als Wellenzahl in cm^{-1}

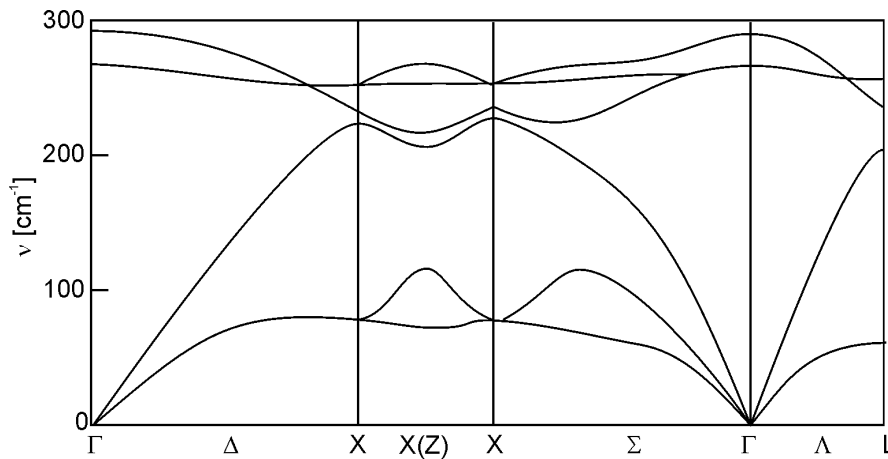


Abbildung 2.3: Phononendispersion in GaAs entlang ausgezeichneter Symmetrieachsen des reziproken Gitters. Aus [Landolt_b].

angegeben, was sich auf die Wellenzahl ν/c (c = Vakuumlichtgeschwindigkeit) einer Lichtwelle gleicher Frequenz bezieht. Analog zum einfachen harmonischen Oszillator ist die Energie von Gitterschwingungen in Phononen der Größe $\hbar\omega$ quantisiert. Die Phononenenergien anorganischer Kristalle liegen typischerweise um fast zwei Größenordnungen niedriger als die Photonenenergien des sichtbaren Lichts. Sie ähneln der thermischen Energie $kT \approx 25$ meV bei Zimmertemperatur.

In Kristallen mit nur einem Atom pro primitiver Elementarzelle gibt es ausschließlich drei akustische Phononenzweige. Ihre Frequenz bzw. Energie verschwindet am Γ -Punkt, also beim Quasiimpuls $q = 0$. Bei mehratomigen Elementarzellen existieren zusätzlich $3r - 3$ optische Zweige, die am Γ -Punkt eine maximale Frequenz aufweisen. Akustische Phononen zeichnen sich bei mehratomigen Elementarzellen dadurch aus, daß im Grenzfall langer Wellen ($q \approx 0$) die einzelnen Atome der Elementarzelle gleichphasig schwingen. Optische Phononen sind dagegen durch gegenphasige Vibrationen von Atomen der selben Elementarzelle charakterisiert. Abhängig davon, ob der Auslenkungsvektor \vec{u} parallel oder senkrecht auf dem Wellenvektor \vec{q} steht, klassifiziert man Phononen weiterhin als longitudinal oder transversal. So gibt es transversal-akustische (TA), longitudinal-akustische (LA), transversal-optische (TO) sowie longitudinal-optische (LO) Phononen. In Zinkblendekristallen, wo innerhalb der Elementarzelle aufgrund des Elektronegativitätsunterschiedes der beiden Atomsorten ein permanentes Dipolmoment herrscht, hat nahe dem Γ -Punkt ein LO-Phonon eine

höhere Energie als ein TO-Phonon. Die Ursache dafür ist eine zusätzliche elektrostatische Rückstellkraft, die nur bei longitudinaler Auslenkung wirksam ist.

Enthält ein Kristall Fremdatome, etwa weil ein kleiner Teil der Atome einer Sorte in einem binären Material durch eine andere Sorte substituiert ist, so wird das Phononenspektrum dadurch verändert. Ist das Fremdatom wesentlich leichter als alle Atome des Wirtskristalls, so kann es zur Ausbildung einer lokalisierten Schwingungsmode (local vibrational mode, LVM) kommen. Dabei schwingt das Fremdatom mit hoher Frequenz in seinem Käfig aus Wirtsatomen, wobei die Ankopplung an die ausgedehnten Kristallmoden schwach ist. Weil die mit einer Lokalmode einher gehende oszillierende Deformation des Wirtsgitters nur eine kurze Reichweite besitzt, ist sie eine empfindliche Sonde für die lokale Umgebung und die Bindungsverhältnisse des Störstellenatoms.

Gitterschwingungen werden durch die makroskopische Deformation eines Kristalls aufgrund äußerer Kräfte beeinflusst. Verantwortlich dafür sind anharmonische Effekte, die in der Kontinuumsmechanik dafür sorgen, daß etwa der Kompressionsmodul B mit dem Druck variiert. Diese makroskopische Variation der elastischen Eigenschaften rührt von Veränderungen der mikroskopischen Kraftkonstanten $\phi(kl, k'l')$ in Abhängigkeit von den relativen Atompositionen her. Solange die Deformation im elastischen Bereich bleibt, in dem keine strukturellen Phasenübergänge mit Umordnungen von Atomen und ihren chemischen Bindungen stattfinden, steigen die Kraftkonstanten mit wachsendem hydrostatischem Druck normalerweise an. Dies zeigt sich makroskopisch in einem positiven Druckkoeffizienten des Kompressionsmoduls und hat entsprechend einen positiven Druckkoeffizienten der Phononenfrequenzen zur Folge. Es ist üblich, die Frequenzverschiebung einer Gitterschwingungsmode in Form ihres Grüneisenparameters γ anzugeben, der folgendermaßen definiert ist:

$$\gamma_{Mode} = -\frac{V}{\omega_{Mode}} \cdot \frac{d\omega_{Mode}}{dV} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Somit gibt γ_{Mode} die relative Frequenzänderung, bezogen auf die relative Volumenänderung des Kristalls an. Wenn der Kompressionsmodul des Kristalls und der Druckkoeffizient der jeweiligen Mode bestimmt wurden, kann daraus die Größe γ_{Mode} berechnet werden.

2.3 Elektronische Bandstruktur

2.3.1 Elektronen im periodischen Kristallpotential

Verbinden sich Atome zu einem Kristall, so verschmelzen ihre zuvor lokalisierten Elektronenwellenfunktionen zu delokalisierten Zuständen, wobei sich die diskreten Energieniveaus zu Bändern verbreitern. Quantenmechanisch sind die elektronischen Wellenfunktionen $\Psi(\vec{r})$ und die zugehörigen Energien E durch die Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

(Gl. 2.15)

bestimmt, wobei $V(\vec{r})$ im Kristall ein gitterperiodisches Potential ist. Als Eigenzustände ergeben sich daraus die sogenannten Blochzustände, also ebene Wellen, die durch eine gitterperiodische Funktion moduliert werden. Die Energieeigenwerte $E(\vec{k})$ im reziproken Raum weisen die selbe Periodizität wie das reziproke Gitter auf und lassen sich nach Bändern n indizieren. Die Gesamtheit der Dispersionsrelationen $E_n(\vec{k})$ bezeichnet man als die „elektronische Bandstruktur“ des Kristalls. Darin treten Energiebereiche auf, in denen keine stationären Zustände existieren. Zur elektrischen Leitfähigkeit können nur solche Bänder beitragen, die teilweise, aber nicht vollständig mit Elektronen besetzt sind. Bei verschwindender Temperatur sind alle Zustände unterhalb der Fermienergie mit Elektronen besetzt und alle höheren Zustände leer. Liegt die Fermienergie innerhalb eines Bandes, dann ist dieses teilweise gefüllt, und es handelt sich um ein Metall mit endlicher Leitfähigkeit bei $T = 0$ K. Bei einer Fermienergie, die innerhalb eines verbotenen Energiebereichs angeordnet ist, gibt es nur komplett gefüllte und leere Bänder, so daß ein Isolator oder Halbleiter vorliegt. Den verbotenen Bereich, der die besetzten Valenzbänder (valence bands, VB) von den unbesetzten Leitungsbändern (conduction bands, CB) trennt, bezeichnet man als die „fundamentale Bandlücke“ des Materials. Durch Erhöhung der Temperatur oder Einstrahlung von Licht können Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angeregt werden, so daß der Kristall eine endliche Leitfähigkeit gewinnt. Im Valenzband bleibt dann ein unbesetzter Zustand zurück, der als „Defektelektron“ oder „Loch“ bezeichnet wird. Die Übergänge zwischen Isolatoren und Halbleitern sind

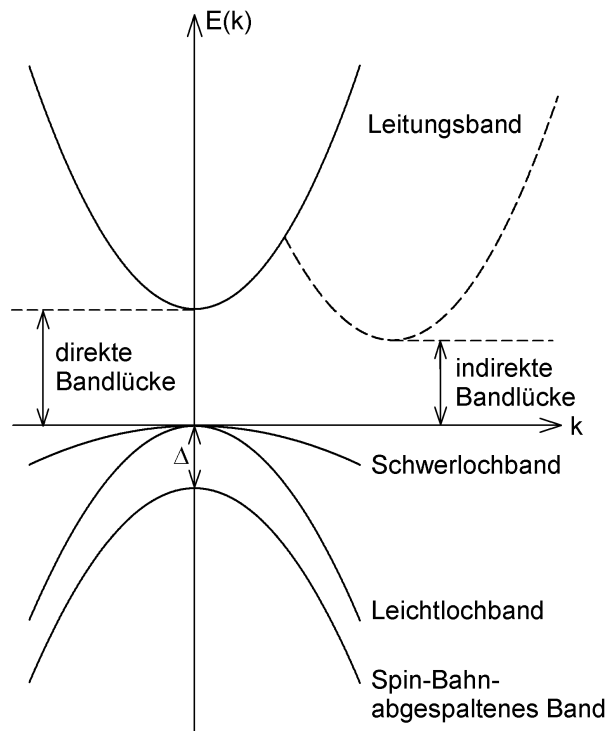


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Bandstruktur von III-V-Verbindungshalbleitern mit Zinkblendestruktur in der Umgebung des Γ -Punktes.

fließend. Häufig wird bei Bandlücken bis zur Photonenenergie sichtbaren Lichts von „Halbleitern“, bei größeren Bandlücken dagegen von „Isolatoren“ gesprochen.

Das Energiemaximum des Valenzbandes liegt in allen Halbleitern bei $k=0$. Üblicherweise wird diese Energie gleich Null gesetzt und die Energien aller Zustände relativ dazu angegeben. Man spricht von einer „direkten“ Bandlücke, wenn das Leitungsbandminimum ebenfalls am Γ -Punkt angeordnet ist, und von einer „indirekten“ Bandlücke, wenn es bei $k \neq 0$ liegt. Häufig befindet sich die Leitungsbandkante in indirekten Halbleitern an einem Punkt hoher Symmetrie auf dem Rand der ersten Brillouinzone. Optische Übergänge ohne Phononenbeteiligung sind wegen des geringen Photonenimpulses quasi direkt und finden bevorzugt zwischen den Bandextrema statt. Daher ist insbesondere für die optischen Eigenschaften direkter Halbleiter die Bandstruktur in unmittelbarer Umgebung des Γ -Punktes von herausragender Bedeutung. Sie ist für Halbleiter mit Zinkblendestruktur in Abb. 2.4 schematisch dargestellt. In den III-V-Verbindungshalbleitern GaAs und GaP entsteht das Leitungsbandminimum aus den höchsten besetzten $s_{1/2}$ -Orbitalen der freien Atome, von denen pro Atom nur eines existiert, welches mit zwei Elektronen entgegengesetzter

Spins besetzt werden kann. Das Valenzbandmaximum wird dagegen aus den drei p-Orbitalen pro Atom gebildet. Dabei liegt das $p_{1/2}$ -Orbital aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung energetisch niedriger als die beiden $p_{3/2}$ -Orbitale, wodurch das um den Betrag Δ_0 abgesenkte, durch Spin-Bahn-Wechselwirkung abgespaltene Band entsteht. Die am Γ -Punkt entarteten Bänder aus den $p_{3/2}$ -Orbitalen weisen unterschiedliche Krümmungen auf. Der Kehrwert der Bandkrümmung ist proportional zur Trägheit, die ein Elektron der Beschleunigung im elektrischen Feld entgegengesetzt und die als effektive Masse m_{eff} bezeichnet wird:

$$\left(m_{\text{eff}}^{-1}\right)_{ij} \propto \left(\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j}\right) \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Das Band mit geringer Krümmung wird entsprechend als „Schwerlochband“ (heavy hole, hh), das mit großer Krümmung als „Leichtlochband“ (light hole, lh) bezeichnet.

2.3.2 Verspannung und hydrostatischer Druck

Wenn ein Kristall auf einem Substrat mit anderer Zusammensetzung epitaktisch abgeschieden wird, so daß dem aufwachsenden Material die Gitterkonstante des Substrates aufgezwungen wird, dann wird die kubische Kristallsymmetrie aufgehoben. Die beiden möglichen Arten der zweidimensionalen Verspannung sind in Abb. 2.5 dargestellt. Es kommt zu Zug- oder tensiler Verspannung, wenn die Gleichgewichtsgitterkonstante a_L des Schichtmaterials kleiner ist als die Gleichgewichtsgitterkonstante a_S des Substrates. Verhalten sich die Gitterkonstanten umgekehrt, dann entsteht eine Druck- oder kompressive Verspannung. Für die biaxiale Verzerrung in der Schichtebene aufgrund der Verspannung gilt

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_S - a_L}{a_L} \quad (\text{Gl. 2.17}).$$

Da keine Scherkräfte vorkommen, vereinfacht sich der Zusammenhang zwischen Verspannung und Verzerrung aus Gl. 2.4 zu

$$\begin{pmatrix} 0 \\ P_{\parallel} \\ P_{\parallel} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} \\ \varepsilon_{\parallel} \\ \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2.18}).$$

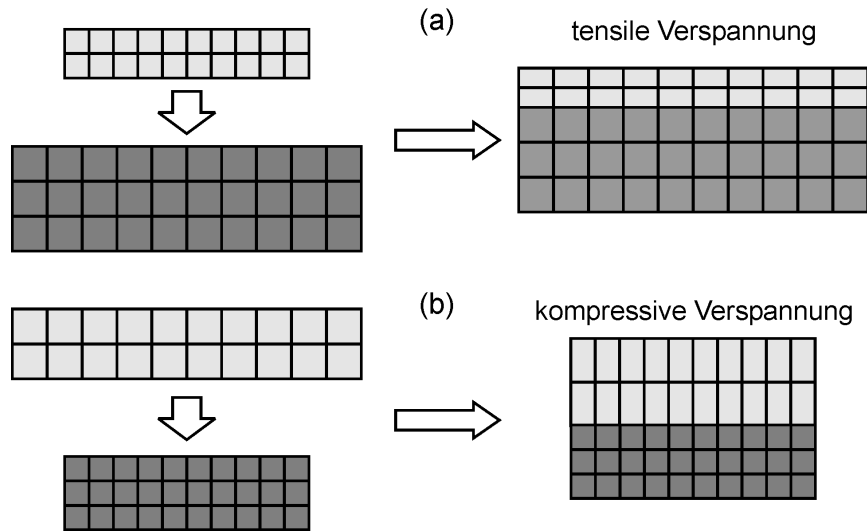


Abbildung 2.5: Biaxiale Verspannung epitaktischer Schichten durch Gitterfehlanpassung.

Hier wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß die Verspannungen bzw. Verzerrungen in beiden Richtungen der Schichtebene gleich groß sind, nämlich ϵ_{\parallel} bzw. ϵ_{\perp} , und senkrecht zur Schicht keine Spannung wirksam ist. Aus Gl. 2.18 erhält man für die Verzerrung senkrecht zur Schichtebene

$$\epsilon_{\perp} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}} \cdot \epsilon_{\parallel}$$

(Gl. 2.19).

Das negative Vorzeichen bedeutet, daß eine Aufweitung des Gitters in der x-y-Ebene eine Kontraktion in z-Richtung nach sich zieht. Die Energien der Valenz- und Leitungsbänder verschieben sich durch die biaxiale Verspannung, wie es in Abb. 2.6a dargestellt ist. Die Entartung von Leicht- und Schwerlochband am Γ -Punkt in Zinkblendekristallen wird dabei durch Erniedrigung der Symmetrie aufgehoben. Die Bandverschiebungen hängen von den Elastizitätsmoduln C_{ij} , von den hydrostatischen Deformationspotentialen a_C und a_V sowie von dem nicht hydrostatischen Deformationspotential b ab. Für die Leitungsbandverschiebung relativ zum Vakuumniveau gilt

$$\Delta E_C = 2a_C \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \epsilon_{\parallel}$$

(Gl. 2.20)

und für die Verschiebungen von Leicht- und Schwerlochband

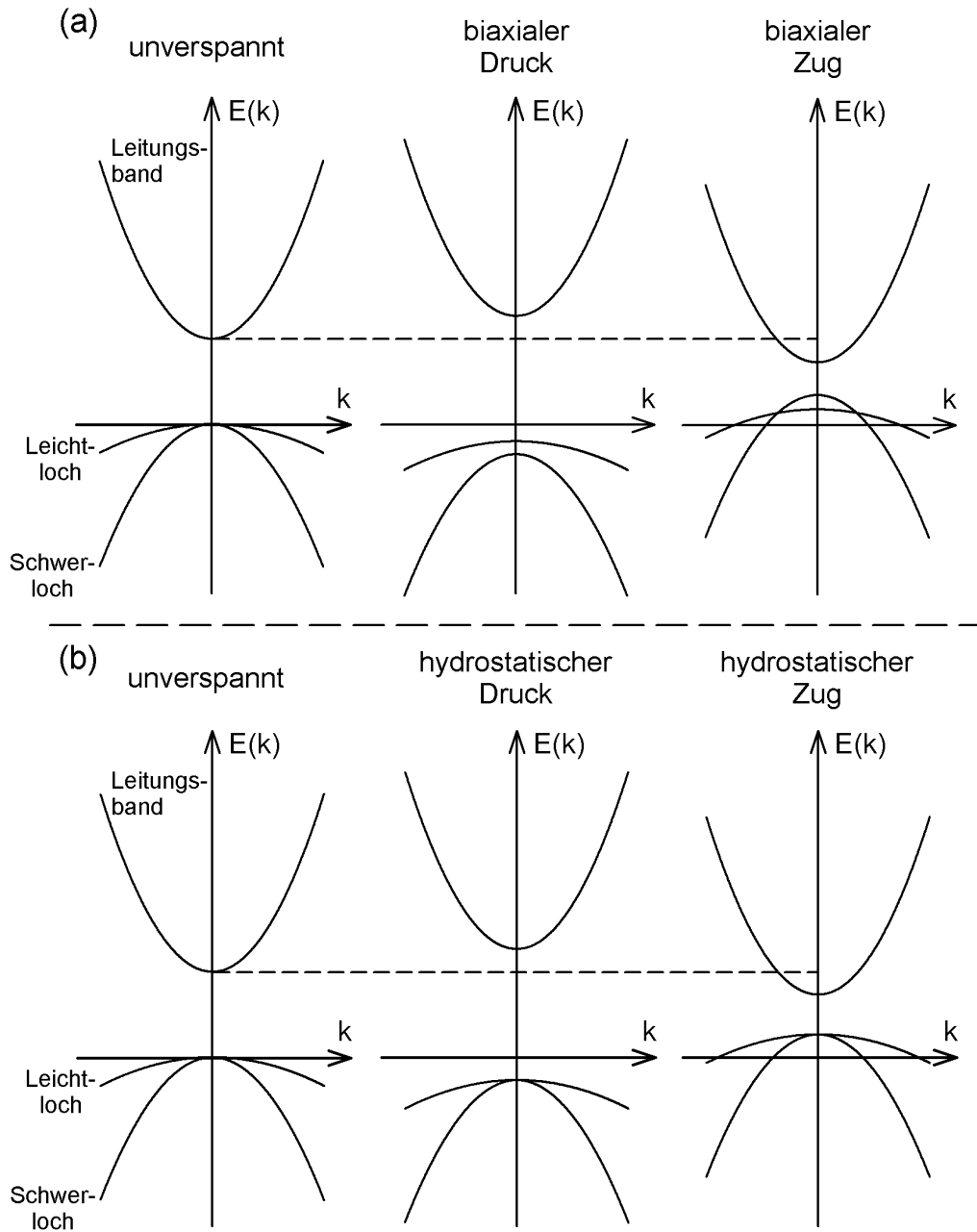


Abbildung 2.6: Verspannungsinduzierte Energieverschiebungen der Bänder in der Umgebung des Γ -Punktes für (a) biaxiale und (b) hydrostatische Verspannung.

$$\Delta E_{lh/hh} = \left(2a_v \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \mp b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon_{\parallel}$$

(Gl. 2.21).

Ist lediglich die Veränderung der Übergangsenergien von Interesse, so macht man von der Beziehung

$$a_C - a_V = a$$

(Gl. 2.22)

Gebrauch, weil das relative hydrostatische Deformationspotential a normalerweise genauer bekannt und tabelliert ist als die absoluten Werte a_C und a_V .

Bei Anwendung hydrostatischen Drucks haben alle drei Spannungskomponenten die gleiche Größe P_{hyd} , und die isotrope Deformation ε_{hyd} des Zinkblendekristalls lässt sich mit dem Kompressionsmodul B beschreiben (siehe Gl. 2.7):

$$\varepsilon_{hyd} = \frac{P_{hyd}}{C_{11} + 2C_{12}} = \frac{3P_{hyd}}{B}$$

(Gl. 2.23)

Die Verschiebungen von Valenz- und Leitungsbandkante sind dann gegeben durch

$$\Delta E_{V/C}(P) = \frac{a_{V/C}}{B} \cdot P_{hyd}$$

(Gl. 2.24).

Wie in Abb. 2.6b gezeigt, spalten Schwer- und Leichtlochband am Γ -Punkt nicht auf, weil die kubische Symmetrie bei hydrostatischem Druck erhalten bleibt.

Die in dieser Arbeit studierten Halbleiter GaAs und GaP reagieren auf hydrostatischen Druck mit einer Vergrößerung der Übergangsenergie zwischen Leitungs- und Valenzband bei $k=0$. Indirekte Übergänge können auch negative relative Deformationspotentiale zeigen. Ein Beispiel dafür ist die fundamentale Bandlücke von GaP, bei der das Leitungsband nahe dem X-Punkt der Brillouinzone involviert ist.

2.3.3 Exzitonen

Bei der optischen Anregung eines Halbleiters wird ein negativ geladenes Elektron vom Valenzband in das Leitungsband angehoben, wodurch im Valenzband ein positiv geladenes Loch verbleibt. Da Elektron und Loch am selben Raumpunkt gebildet werden und einander durch Coulombwechselwirkung anziehen, können sie ein gebundenes Elektron-Loch-Paar bilden, welches als „Exziton“ bezeichnet wird und ein Quasiteilchen darstellt. Es kann sich durch den Festkörper hindurch bewegen und dabei seine Anregungsenergie im Ortsraum transportieren. Ein Exziton ist insgesamt neutral geladen und kann quantenmechanisch analog zu einem Wasserstoffatom beschrieben werden, wenn es durch Anregung eines energetisch nahe der Valenzbandkante gelegenen Elektrons gebildet wurde. Dabei ist der Raum zwischen beiden Partikeln im

Gegensatz zum H-Atom nicht leer, sondern mit dem Halbleitermaterial als Dielektrikum ausgefüllt. Dies führt zu einer Abschirmung der elektrischen Feldkraft, weshalb der Bohrradius eines Exzitons erheblich größer ist als der eines Wasserstoffatoms und sich über viele Gitterkonstanten erstreckt. Exzitonen, die dieser Modellvorstellung genügen, werden als „Mott-Wannier-Exzitonen“ bezeichnet. Stammt das angeregte Elektron dagegen aus einem tiefen Band, so daß die Lochwellenfunktion stark an einem einzigen Gitteratom lokalisiert ist, so hat auch das Exziton einen kleineren Durchmesser und entzieht sich der zum H-Atom analogen Beschreibung. Diese stark lokalisierten Exzitonen bezeichnet man als „Frenkel-Exzitonen“.

Das Auftreten von Exzitonen bewirkt unter anderem, daß die Absorption eines Halbleiters nicht erst bei der Energie der fundamentalen Bandlücke einsetzt, sondern bei einer Energie, die um den Betrag der Exzitonenbindungsenergie, nämlich einige meV, tiefer liegt. Exzitonische Effekte sind nur bei tiefen Temperaturen beobachtbar, weil nur dann die thermische Energie kT kleiner als die Bindungsenergie ist.

3. Experimentelle Untersuchungsmethoden

Die optoelektronischen Eigenschaften und Gittereigenschaften eines Halbleiterkristalls lassen sich durch seine Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen untersuchen. In Abb. 3.1 sind mögliche lineare Wechselwirkungsprozesse zwischen Licht und Festkörper schematisch dargestellt. An der Oberfläche des zu untersuchenden Materials kann ein Teil der Lichtwelle reflektiert werden, während die verbleibende Energie eindringt. Dieser eindringende Teil kann nun partiell absorbiert werden, während der Rest der Intensität transmittiert wird, die Materie also wieder verläßt. Das absorbierte Licht gibt seine Energie an die Elektronen im Festkörper ab, was zu unterschiedlichen Prozessen beitragen kann. Einer von ihnen ist die Photolumineszenz, bei der das durch Vernichtung eines Photons angeregte Elektron seine Energie zunächst teilweise in Form von Schwingungsquanten (Phononen) an das Gitter abgibt. Wegen der im Allgemeinen starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung laufen diese Relaxationsprozesse sehr schnell im Sub-Pikosekundenbereich ab. Danach folgt eine strahlende Rekombination zwischen Elektron und zugehörigem Loch, die sich auf Zeitskalen von Piko- oder Nanosekunden vollzieht und die Emission eines Photons mit geringerer Energie zur Folge hat. Weiterhin gibt es Streuprozesse, bei denen die Absorption und die darauf folgende Emission als kohärenter Prozeß ablaufen. Findet in diesem der Austausch eines der mehrerer Phononen statt, so handelt es sich um inelastische Streuung, die bei Beteiligung optischer Phononen als „Ramanstreuung“ bezeichnet wird. Bei infrarotem Anregungslicht kann schließlich das eingestrahlte Photon mit einer Gitterschwingungsmode energetisch resonant sein, so daß durch Absorption unmittelbar ein Phonon erzeugt wird und bei dieser Photonenenergie ein Minimum der transmittierten Intensität entsteht. Im Spektralbereich hochenergetischen Lichts (Röntgenstrahlung) werden die Streueigenschaften hauptsächlich durch die Kristallstruktur bestimmt, weil die Wellenlänge von der Größenordnung der interatomaren Abstände ist. Die Röntgenabsorption und -fluoreszenz ist einerseits von der Konfiguration innerer Elektronenschalen der Kristallatome abhängig, wird in Details aber ebenfalls durch statische und dynamische Gittereigenschaften beeinflusst. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Charakterisierung von Halbleiterkristallen hauptsächlich solche optische Methoden angewandt, die mit Photonenenergien im Bereich des sichtbaren Lichts oder in den benachbarten infraroten bzw. ultravioletten Bereichen arbeiten. In Abschnitt 3.1 werden die Raman- und die

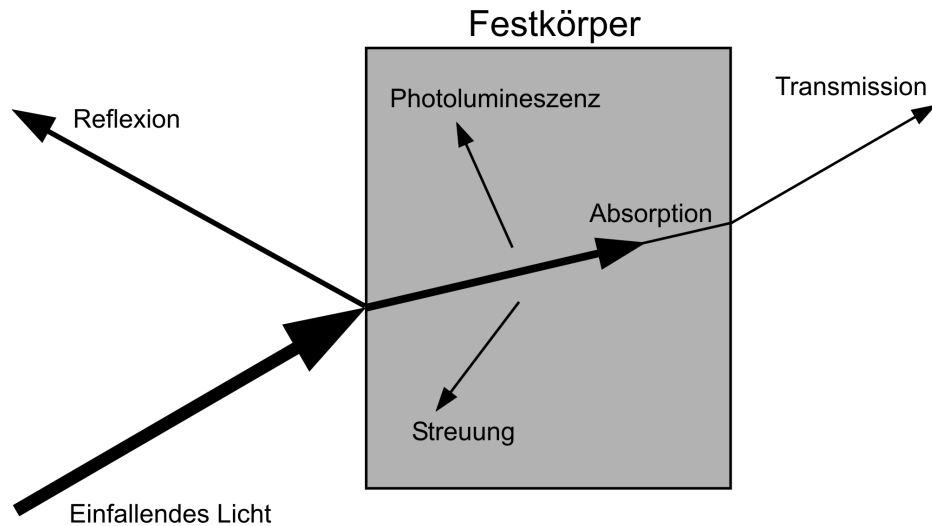


Abbildung 3.1: Wechselwirkungsprozesse zwischen Licht und Festkörper.

Infrarotabsorptionsspektroskopie als Verfahren zur Untersuchung phononischer Gittereigenschaften von Festkörpern vorgestellt. Abschnitt 3.2 beschäftigt sich mit denjenigen Verfahren der optischen Spektroskopie, aus denen Informationen über die elektronischen Energieniveaus und Bandstrukturen von Festkörpern gewonnen werden können. Dabei handelt es sich um die Photolumineszenz- bzw. Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie, die Reflexionsspektroskopie sowie um die unterschiedlichen Ausprägungen der Modulationsspektroskopie. Als ein Verfahren zur lokalen Strukturaufklärung der Umgebung einer spezifischen Atomsorte in einer Verbindung wird in Abschnitt 3.3 die Röntgenabsorptions-Feinstrukturspektroskopie (EXAFS) beschrieben. In Abschnitt 3.4 werden Druckzellen behandelt, mit deren Hilfe es möglich ist, bei unterschiedlichen Methoden der optischen Spektroskopie als zusätzlichen Parameter den hydrostatischen Druck zu variieren.

3.1 Spektroskopie an Gitterschwingungen (Phononenspektroskopie)

3.1.1 Ramanspektroskopie

Der Ramaneffekt beruht auf der inelastischen Streuung von Licht an Gitterschwingungen. Quantenmechanisch kann man die Ramanstreuung als einen dreistufigen, kohärenten Prozeß verstehen. Zunächst wird das eintreffende Photon

absorbiert, wodurch das Elektronensystem des Festkörpers in einen intermediären angeregten Zustand versetzt wird. Durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung gibt nun das Elektronensystem entweder einen Teil seiner Energie in Form eines oder mehrerer Phononen an das Gitter ab, oder aber es gewinnt zusätzliche Energie durch Vernichtung eines oder mehrerer Phononen. Im ersten Fall spricht man von Stokes-Ramanstreuung, im zweiten von Anti-Stokes-Ramanstreuung. Auch solche 2-Phononen-Ramanprozesse, die in Kombination ein Phonon erzeugen und ein anderes vernichten, sind möglich. Im letzten Schritt wird die elektronische Energie in Form eines einzelnen Photons emittiert, dessen Energie gegenüber derjenigen des ursprünglichen Photons um den Energiebetrag der erzeugten oder vernichteten Phononen verändert ist. Da die Ramanstreuung auf sehr kurzen Zeitskalen als kohärenter Prozeß abläuft, muß es sich bei dem intermediären Zustand nicht um einen stationären Zustand handeln, sondern es kommt auch ein virtueller Zustand in Frage. Wird die Anregungsenergie gerade so gewählt, daß sie die Anregung in einen stationären Zustand bewirkt, so steigt das Übergangs-Matrixelement, und somit die Raman-Streuintensität, kräftig an, und man spricht von „resonanter“ Ramanstreuung. Im Halbleiter wird diese insbesondere dann erreicht, wenn die Anregungsenergie der Bandlücke entspricht. Für den Gesamtprozeß der Ramanstreuung gelten im Falle der 1-Phonon-Ramanstreuung die folgenden Erhaltungssätze für Energie und Impuls:

$$\hbar\omega_S = \hbar\omega_I \pm \hbar\omega_o \quad (\text{Gl. 3.1})$$

$$\hbar\vec{k}_S = \hbar\vec{k}_I \pm \hbar\vec{k}_o \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Hierin steht ω jeweils für die Kreisfrequenz und \vec{k} für den Wellenzahlvektor. Der Index S bezieht sich auf die Streuwelle, I auf die einfallende Anregungswelle und 0 auf das beteiligte Phonon. Das „-“-Zeichen gilt für Stokes-, das „+“-Zeichen für Anti-Stokes-Streuprozesse. Bei Mehr-Phononen-Prozessen sind auf den rechten Seiten beider Gleichungen entsprechende weitere Beiträge zu addieren bzw. zu subtrahieren.

Für die 1-Phonon-Ramanstreuung bedeutet der Impulserhaltungssatz eine starke Einschränkung der beteiligten Schwingungsmoden. Weil das zur Anregung benutzte (meist sichtbare) Licht eine im Vergleich zu typischen Atomabständen im Festkörper sehr große Wellenlänge besitzt, sind umgekehrt die Photonenimpulse \vec{k}_I und \vec{k}_S sehr klein relativ zur Ausdehnung der ersten Brillouinzone. Daher können im 1-Phonon-

Ramanprozeß ausschließlich Phononen in unmittelbarer Nähe des Γ -Punktes erzeugt oder vernichtet werden. In der Ramanspektroskopie detektiert man also nur einen kleinen Ausschnitt der im Kristall existierenden optischen Gittermoden, was den Vorteil hat, daß man meist sehr scharfe Signale erhält. Dies gelingt selbstverständlich nur dann, wenn die Anregungslichtquelle monochromatisch ist. In 2-Phononen-Prozessen detektiert man dagegen Phononenpaare, deren Impuls lediglich in Summe ungefähr gleich Null sein muß. Die spektrale Streuintensität wird dann durch die Zustandsdichte der Phononenpaare bestimmt. Diese ist bei denjenigen Energien besonders groß, bei denen die Phononenzweige horizontal verlaufen, was am Γ -Punkt sowie an Symmetriepunkten auf dem Rand der Brillouinzone der Fall ist. Im Allgemeinen ist Ramanstreuung ein schwacher Effekt, dessen Intensität um viele Größenordnungen unterhalb derjenigen der elastischen Rayleighstreuung liegt und der somit hohe Ansprüche an das Detektionssystem stellt.

Zur Beschreibung der Streugeometrie von Ramanstreuexperimenten an Kristallen bedient man sich der Porto-Notation, bei der die Ausbreitungsrichtungen \vec{k}_I und \vec{k}_S sowie die Polarisationsrichtungen \vec{e}_I und \vec{e}_S von einfallendem und gestreutem Licht in folgender Form geschrieben werden:

$$\vec{k}_I(\vec{e}_I, \vec{e}_S)\vec{k}_S$$

Die Orientierungen dieser Vektoren relativ zu den Kristallachsen werden beispielsweise für kubische Kristalle nach dem in der Kristallographie üblichen Schema angegeben, das in Tabelle 3.1 definiert ist.

Kristallographische Achse	Bez. in Porto-Notation
[100]	x
[011]	y'
[0 $\bar{1}$ 1]	z'
[111]	x''
[1 $\bar{1}$ 0]	y''
[11 $\bar{2}$]	z''

Tabelle 3.1: Kurzbezeichnungen der kristallographischen Achsen in der Porto-Notation.

3. Experimentelle Untersuchungsmethoden

Die Auswahlregeln für Ramanstreuung sind eng mit gruppentheoretischen Betrachtungen der Kristallsymmetrie verknüpft, die den Rahmen dieser Einführung sprengen würden. Die für diese Arbeit relevanten Auswahlregeln für Zinkblende-Kristalle sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Streugeometrie	Streuintensität TO-Phonon	Streuintensität LO-Phonon
$x(y, y)\bar{x}, x(z, z)\bar{x}$	0	0
$x(y, z)\bar{x}, x(z, y)\bar{x}$	0	$ d_{LO} ^2$
$x(y', z')\bar{x}, x(z', y')\bar{x}$	0	0
$x(y', y')\bar{x}, x(z', z')\bar{x}$	0	$ d_{LO} ^2$
$y'(x, x)\bar{y}'$	0	0
$y'(z', x)\bar{y}'$	$ d_{TO} ^2$	0
$y'(z', z')\bar{y}'$	$ d_{TO} ^2$	0
$x''(z'', z'')\bar{x}''$	$(2/3) d_{TO} ^2$	$(1/3) d_{LO} ^2$
$x''(z'', y'')\bar{x}''$	$(2/3) d_{TO} ^2$	0

Tabelle 3.2: Auswahlregeln der Ramanstreuung in Rückstreugeometrie von Zinkblende-Kristallen [Yu1996, S. 368].

Der verwendete Meßplatz für Mikro-Ramanspektroskopie ist in Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Als Anregungslichtquelle dient ein Ar^+ -Gaslaser mit monochromatischer Emission bei der Wellenlänge 514,5 nm. Die einstellbare Laserleistung beträgt typischerweise etwa 100 mW, wovon nach Verlusten im optischen System ungefähr 20 mW die Probe erreichen. Das Laserlicht ist aufgrund eines im Laserrohr eingebauten Brewsterfensters linear polarisiert. Um im zeitlichen Mittel unpolarisiertes Licht in das Ramanmikroskop einzukoppeln, ist vor dem Laser ein $\lambda/4$ -Plättchen angeordnet, welches eine zirkulare Polarisation herbeiführt. Der Polarisator P1 wird dagegen lediglich während der Justage in den Strahlengang eingebracht, um das Licht abzuschwächen. Nachdem das Licht mittels einer optischen Glasfaser in das Ramanmikroskop eingekoppelt wurde, passiert es einen Interferenz-Bandpaßfilter IF, der die Plasmalinen,

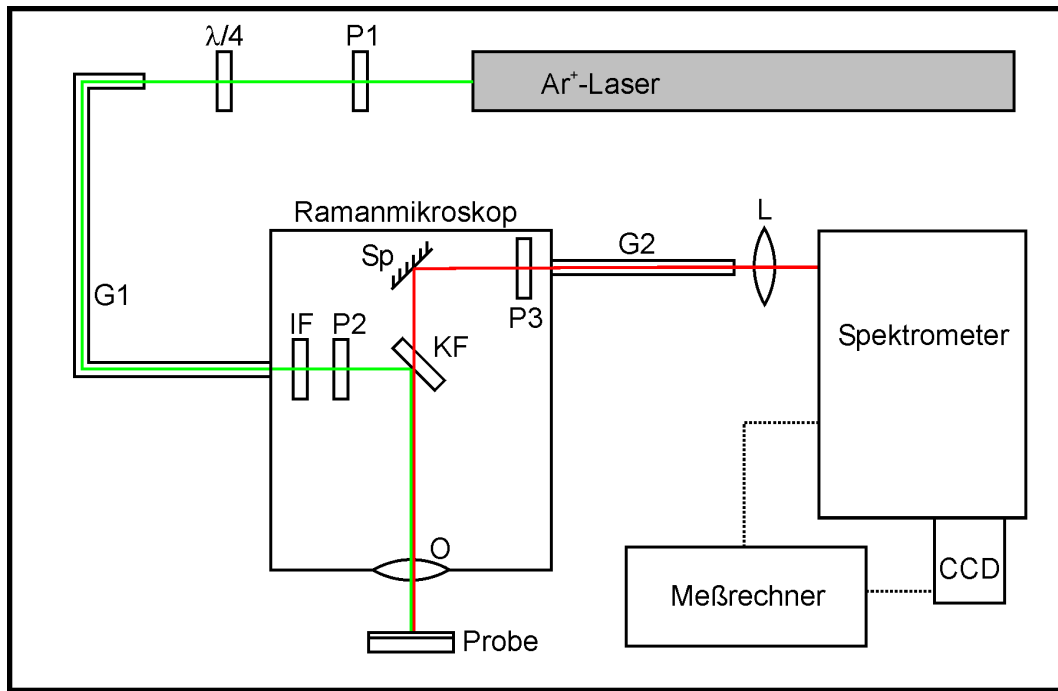


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Meßplatzes für Mikro-Ramanspektroskopie.
Abkürzungen: P = Polarisator; G = Glasfaser; IF = Interferenzfilter;
KF = Kantenfilter; Sp = Spiegel; L = Linsensystem;
O = Mikroskopobjektiv.

die von der Größenordnung der Ramansignale sind, unterdrückt. Durch ein gewöhnliches Mikroskopobjektiv O wird das Anregungslicht auf die Probe fokussiert. Der Kantenfilter KF hat die Eigenschaft, Licht aller Wellenlängen bis wenige Nanometer oberhalb der Laserwellenlänge nahezu vollständig zu reflektieren und für Licht höherer Wellenlängen transparent zu sein. So dient er für das einfallende Anregungslicht zunächst als Spiegel, um von dem an der Probe gestreuten Licht den starken Rayleigh- sowie den Anti-Stokes-Teil ebenfalls zu reflektieren. Durchgelassen wird nur der Stokes-gestreute Anteil oberhalb einer Wellenzahlverschiebung von etwa 180 cm^{-1} . Gegenüber einem Notchfilter, der einen Schmalbandspiegel darstellt und ebenfalls benutzt werden könnte, hat der Kantenfilter bei ungefähr gleichem Kaufpreis eine wesentlich größere Lebensdauer und wird daher bevorzugt verwendet. Das Stokes-gestreute Licht und evtl. auch Photolumineszenzlicht wird durch eine zweite Glasfaser in Verbindung mit einem Sammellinsensystem L zu einem 0,5 m-Gitterspektrometer geleitet, wo es spektral zerlegt und mit einer durch flüssigen Stickstoff (LN_2) gekühlten Charge-Coupled-Device- (CCD-) Kamera detektiert wird. Die Spektrometersteuerung und das Auslesen des CCD-Chips erfolgen elektronisch über den Meßrechner. In der

verwendeten Gitterausführung mit 1200 Linien/mm wird an diesem Aufbau im relevanten Spektralbereich eine Wellenzahlaufösung von etwa 1 cm^{-1} erreicht. Zur Ausnutzung der Raman-Auswahlregeln lassen sich in den Weg des anregenden und des gestreuten Lichts jeweils Linearpolarisatoren einbringen, die wahlweise dasjenige Licht durchlassen, das relativ zum Koordinatensystem des Probenstücks entweder horizontal oder vertikal polarisiert ist.

Druckabhängige Ramanspektroskopie wurde an der University of Manchester ebenfalls mit Hilfe eines Raman-Mikroskopsystems durchgeführt, das im Prinzip ähnlich aufgebaut ist, mit dem Unterschied, daß Mikroskop und Spektrometer in einem gemeinsamen Gehäuse untergebracht sind und die Verwendung von Glasfasern zur Lichtleitung entfällt. Ein damit nahezu baugleiches Ramansystem, jedoch mit Anregungswellenlängen von 325 nm (HeCd-Laser) und 632,8 nm (HeNe-Laser), stand darüber hinaus an der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Gruppe von Prof. Peter J. Klar zur Verfügung.

Am Freiburger Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik (FIAP) wurde außerdem Ramanspektroskopie bei tiefer Temperatur in einem LN_2 -Kryostaten unter Anregung mit gelbem (568 nm) Licht eines Kr^+ -Gaslasers durchgeführt. In diesem Aufbau wird kein Mikroskop, sondern frei stehende Linsen benutzt und anstatt eines Kantenfilters ein vor dem Meßspektrometer angeordnetes subtraktives Doppelspektrometer zur Unterdrückung des elastisch gestreuten Laserlichts verwendet.

3.1.2 Infrarot-Absorptionsspektroskopie

Die Infrarot-Absorptionsspektroskopie, soweit sie in dieser Arbeit genutzt wurde, beruht auf der unmittelbaren Anregung eines Phonons bei der Absorption eines Photons passender Energie. Dies tritt nur dann ein, wenn mit dem Phonon ein oszillierendes Dipolmoment verknüpft ist, was nur für optische Phononen und genau dann gilt, wenn die Elementarzelle ein Dipolmoment besitzt. In binären Halbleitern, wie etwa den hier untersuchten III-V-Verbindungen, ist diese Bedingung erfüllt. Ebenso wie die Ramanstreuung, kann die IR-Absorption durch Gitterschwingungen bei Prozessen erster Ordnung nur Informationen über Phononen am Zonenzentrum geben. Da ihre Auswahlregeln und ihr Wechselwirkungsquerschnitt sich deutlich von denen der Ramanstreuung unterscheiden können, werden IR- und Ramanspektroskopie häufig als einander ergänzende Methoden angewandt.

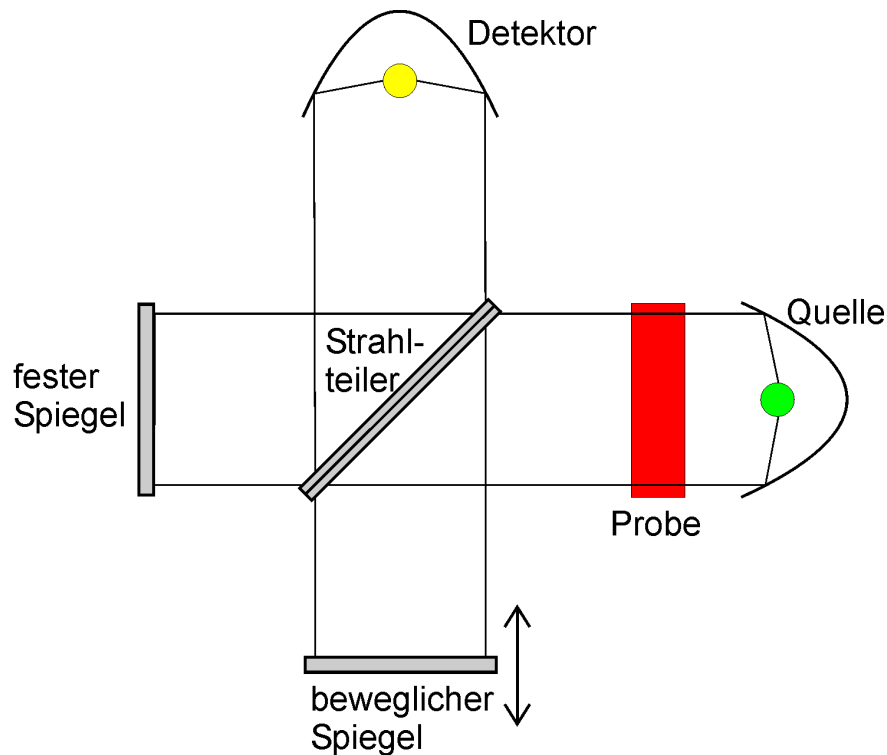


Abbildung 3.3: Funktionsprinzip der Fouriertransformations-Infrarotabsorptionsspektroskopie.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgewerteten IR-Spektren wurden an der Fachhochschule München aufgenommen. Es wurde ein Fourier-Transformationsspektrometer benutzt, dessen Grundprinzip in Abb. 3.3 dargestellt ist. Die spektral breite Anregungsstrahlung wird darin von einem erhitzten Schwarzkörper erzeugt, dessen Strahlung durch einen parabolischen Spiegel zu einem parallelen Bündel geformt wird, in das die Probe eingebracht wird. Nach dem Durchtritt durch die Probe wird das transmittierte IR-Licht in ein Michelson-Interferometer eingekoppelt. Darin wird das Bündel durch einen Strahlteiler in zwei orthogonal zueinander verlaufende Teilbündel aufgespalten. Diese werden an den Interferometerspiegeln in sich selbst zurückreflektiert und hinter dem Strahlteiler wieder zusammengeführt, so daß sie interferieren. Die Intensität der überlagerten und durch einen weiteren Parabolspiegel wieder gebündelten Strahlen wird in einem IR-Detektor elektronisch gemessen. Einer der beiden Interferometerspiegel wird motorisch periodisch längs des Strahlweges um eine bestimmte Strecke verschoben. Das Detektorsignal wird nun über der Spiegelposition aufgetragen, wodurch ein sogenanntes Interferogramm entsteht. Das Spektrum des transmittierten Lichts erhält man durch Fourier-Transformation des Interferogramms vom Ortsraum in den Wellenzahlraum. Diese Transformation wird in

dem Meßrechner durchgeführt, durch den auch die eigentliche Messung gesteuert wird. Das erhaltene Spektrum wird, um das gewünschte Spektrum des Transmissionsvermögens der Probe zu erhalten, durch das Spektrum der Anregungsstrahlung ohne Probe dividiert. Bei dünnen Schichtkristallen auf Substraten muß zusätzlich das Spektrum eines unbeschichteten Substratkristalls subtrahiert werden. Die Messungen zu dieser Arbeit wurden zur Verbesserung der Signalschärfe bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ($T = 77 \text{ K}$) durchgeführt.

3.2 Spektroskopie elektronischer Zustände

3.2.1 Photolumineszenz- und Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie

Die grundlegenden Prozesse bei der Photolumineszenz (PL) sind in Abb. 3.4 skizziert. Bei der Photolumineszenzspektroskopie (PL-Spektroskopie) werden zunächst Photonen, die aus einem Laser oder einer Lampe stammen, unter Anregung von Elektronen im Festkörper absorbiert. In einem Halbleiter mit direkter Bandlücke, wie etwa GaAs, liegen das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum beim selben Impuls $k = 0$. Hier ist eine direkte Absorption möglich, sobald die Photonenenergie die Bandlückenenergie E_g übersteigt. In einem indirekten Halbleiter, wie GaP, liegen

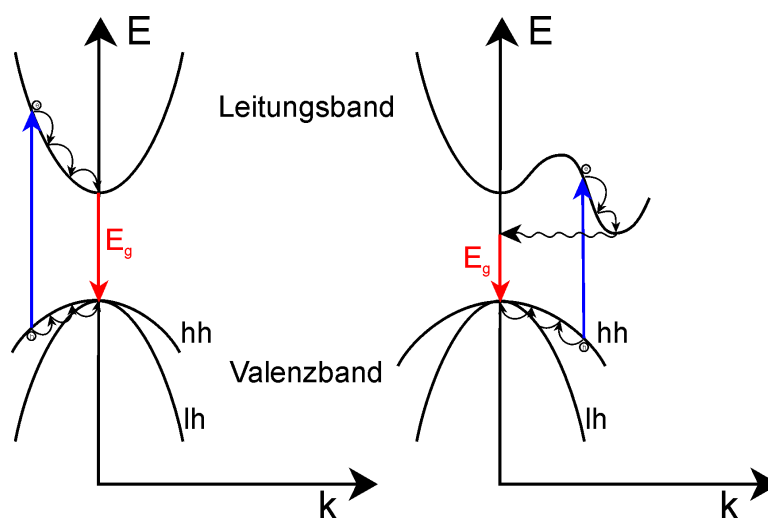


Abbildung 3.4: Grundlegende Prozesse bei der Photolumineszenz von Halbleitern mit direkter (links) und indirekter (rechts) fundamentaler Bandlücke.

dagegen die Extrema von Valenz- und Leitungsband bei stark unterschiedlichen k . Weil beim Absorptionsprozeß die Impulserhaltung erfüllt sein muß und das Photon nur einen verschwindend kleinen Impuls trägt, ist für die Anregung über die Bandlücke die zusätzliche Beteiligung eines Phonons notwendig. Bei tiefen Temperaturen ist die Absorption dann nur unter Erzeugung eines Phonons möglich, während bei höheren Temperaturen und zunehmender Besetzung der Schwingungsniveaus auch Absorption unter Phononenvernichtung stattfinden kann. Durch die Beteiligung des Phonons ist die Wahrscheinlichkeit einer solchen indirekten Absorption wesentlich kleiner als die eines direkten Überganges. Erst bei einer Photonenenergie, die größer ist als die kleinste direkte Bandlücke, kann auch ein indirekter Halbleiter direkt angeregt werden. Nachdem das Elektron durch die Absorption in das Leitungsband eingebracht worden ist, relaxiert es sehr schnell unter Erzeugung von Phononen zur unteren Bandkante. Dort angekommen, rekombiniert es auf einer um mehrere Größenordnungen längeren Zeitskala mit dem Loch im Valenzband, das zuvor in gleicher Weise zur Valenzbandkante relaxiert ist. Ebenso wie die Absorption, verläuft die strahlende Rekombination über eine direkte Bandlücke wesentlich effizienter als über eine indirekte. Aus diesem Grund findet die Lumineszenz in indirekten Halbleitern bevorzugt nicht aus Bandzuständen statt, sondern aus innerhalb der Bandlücke gelegenen Störstellenniveaus, die selbst in hochrein gezüchteten Kristallen zu einem gewissen Anteil vorhanden sind. Insgesamt repräsentiert die PL quantitativ keineswegs die spektrale Verteilung elektronischer Zustände des Leitungsbandes, da sie stark durch phononenassistierte Relaxationsprozesse bestimmt ist, durch die die angeregten Elektronen zu einem großen Teil vor der Lichtemission in die tiefsten unbesetzten Zustände gelangen. Insbesondere in ungeordneten Halbleitern, die absichtlich eingebrachte Störstellen enthalten, führen die Relaxationsprozesse zu einer Rotverschiebung des Maximums der PL-Intensität gegenüber dem Absorptionsmaximum, der sogenannten Stokes-Verschiebung. Obwohl PL-Spektren somit quantitativ schwierig zu interpretieren sind, liefern sie häufig wertvolle Informationen über die Struktur der tiefsten unbesetzten Elektronenniveaus.

Abb. 3.5 zeigt schematisch den prinzipiellen Aufbau der in dieser Arbeit benutzten PL-Meßplätze. Je nach zu untersuchendem Materialsystem, werden Gaslaser verschiedener Emissionswellenlängen zur Anregung verwendet. Es handelt sich um einen Ar^+ -Ionenlaser mit 514,5 nm sowie um einen HeCd-Laser mit den durch eingebaute Filter auszuwählenden Linien bei 442 nm und 325 nm. Das Laserlicht wird auf die Probe

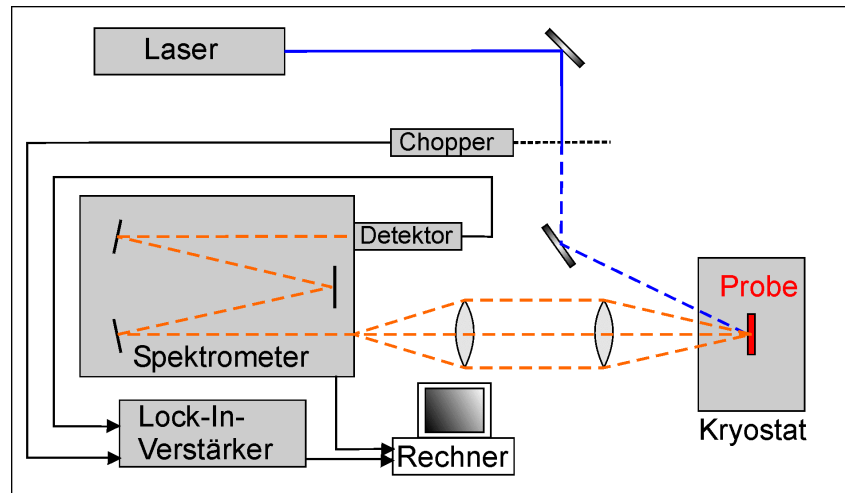


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Meßplatzes für Photolumineszenzspektroskopie.

geleitet, die sich in einem He-Durchflußkryostaten bei einer Temperatur zwischen $T = 2\text{ K}$ und $T = 300\text{ K}$ befindet. Die emittierte Lumineszenz wird durch ein Sammellinsensystem auf den Spektrometerspalt fokussiert. Das Licht wird im Spektrometer durch ein Gitter spektral zerlegt und abhängig vom zu untersuchenden Spektralbereich entweder mit einem IR-sensitiven Ge-Detektor oder mit einem für sichtbares Licht empfindlichen GaAs-Photovervielfacher in elektrische Signale übersetzt. Die Spektrometersteuerung und das Auslesen des Detektorsignals erfolgen durch einen Meßrechner. Es wird mit einem Lichtzerhacker (Chopper) gearbeitet, der die Intensität des Anregungslichts rechteckförmig moduliert. Die Modulationsfrequenzen liegen bei den hier benutzten elektromechanischen Choppern typischerweise im Bereich einiger 100 Hz. Ein phasensensitiver Verstärker (Lock-In-Verstärker) trennt nun das mit der Modulationsfrequenz oszillierende Nutzsignal des Detektors, also die eigentliche PL, von störendem Hintergrundlicht. Dadurch wird das Signal-Rausch-Verhältnis um mehrere Größenordnungen verbessert.

Bei der PL-Anregungsspektroskopie (PLE-Spektroskopie) bedient man sich einer durchstimmbaren Quelle, während die PL-Intensität bei der festgehaltenen Energie der Emissionsbande detektiert wird. Als Quelle diente bei den PLE-Messungen zu dieser Arbeit eine Halogenlampe in Kombination mit einem 0,3 m langen Gittermonochromator. Man detektiert die Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die PLE wird gelegentlich als Alternative zu Absorptionsmessungen benutzt, wenn dünne Filme auf lichtundurchlässigen Substraten untersucht werden

sollen. Jedoch ist die PL-Intensität I_{PL} im Allgemeinen nicht proportional zur Absorptionswahrscheinlichkeit, sondern ergibt sich als Produkt

$$I_{PL} = I_{ex} P_{abs} P_{rel} P_{em} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

aus der Anregungsintensität I_{ex} , der Absorptionswahrscheinlichkeit P_{abs} bei der Anregungsenergie, der Wahrscheinlichkeit P_{rel} der Relaxation des erzeugten Elektron-Loch-Paares in den emittierenden Zustand und der Wahrscheinlichkeit P_{em} für die strahlende Rekombination nach der Relaxation. Während P_{em} in einem PLE-Experiment wegen der unveränderlichen Detektionsenergie als konstant angenommen werden kann, ist P_{rel} vom individuellen Wechselspiel zwischen dem Zustand, in den die Anregung stattgefunden hat, und dem Zustand bei der Detektionsenergie abhängig. Nur wenn die Form des PL-Spektrums nicht von der Anregungsenergie abhängt, kann auch P_{rel} als konstant angenommen werden und aus dem PLE-Spektrum direkt auf das Absorptionsspektrum geschlossen werden. In Mischkristallproben, die ein hohes Maß an Unordnung aufweisen, gilt dies nicht, weil Relaxationsprozesse dort stark durch den Ladungsträgereinfang in Störstellen, und weniger durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung bestimmt sind. Somit kann in diesen Materialien nicht direkt von dem PLE-Spektrum auf die kombinierte Zustandsdichte, die im wesentlichen die Absorption bestimmt, geschlossen werden. Nichtsdestotrotz können aus PLE-Spektren solcher Proben wichtige Informationen beispielsweise über die Umverteilung von Zustandsdichte bei Variation der Störstellendichte gewonnen werden.

3.2.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie

Im Rahmen der Diplomarbeit von Tobias Niebling wurden an einer in der vorliegenden Arbeit studierten Ga(N,P)-Probenserie zeitaufgelöste PL-Messungen durchgeführt. Diese erbringen wertvolle Erkenntnisse zum zeitlichen Relaxationsverhalten der angeregten Elektronen, speziell in Festkörpern, die ein Ensemble unterschiedlicher Störstellen enthalten.

Der für diese Studien eingesetzte Meßplatz ist in Abb. 3.6 skizziert. Es wurde ein gepulster Nd-YAG-Laser benutzt, der mit einer Repetitionsrate von 10 Hz durch eine Xe-Blitzlampe optisch gepumpt wird. Seine Grundwellenlänge beträgt 1064 nm, entsprechend einer Photonenenergie von 1,21 eV, bei einer Pulsdauer von etwa 5 ns. Zur Erzeugung höherer Anregungsenergien können nichtlineare optische Kristalle vor

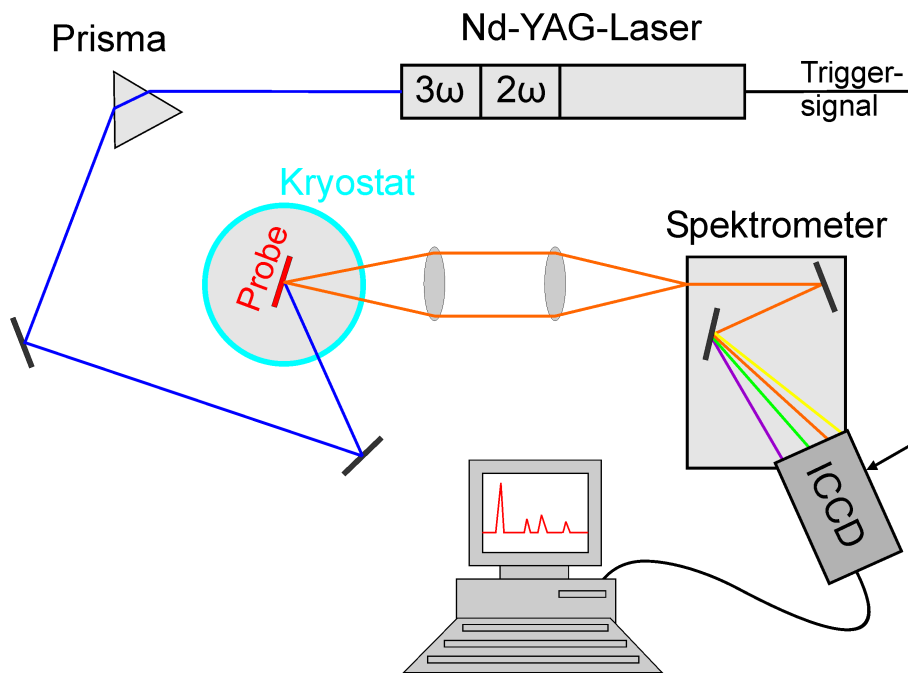


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Meßplatzes für zeitaufgelöste PL-Spektroskopie.

der Lichtaustrittsöffnung des Lasers montiert werden, die wahlweise eine Verdopplung, Verdreifachung oder gar Vervielfachung der Anregungsenergie ermöglichen. Dadurch stehen zusätzlich die Wellenlängen (bzw. Energien) 532 nm (2,33 eV), 355 nm (3,49 eV) sowie 266 nm (4,66 eV) zur Verfügung. Da das Laserlicht mit Plasmalinien und, im Falle der vervielfachten Frequenz, auch mit der Grundschiwingung verunreinigt ist, leitet man es durch ein Prisma. Die Probe wird während der Messung in einem He-Badkryostaten bei einer einstellbaren Temperatur zwischen $T = 5\text{ K}$ und $T = 300\text{ K}$ gehalten. Das emittierte Licht wird durch ein Linsensystem auf den Spalt eines 0,25 m langen Gitterspektrometers fokussiert, in dem es spektral zerlegt und mit einer intensivierten CCD-Kamera detektiert wird. Dabei wird auf elektronischem Wege eine Synchronisierung zwischen dem Laserpuls und dem Detektor herbeigeführt. In einer zusammenhängenden Meßserie wird der elektronische Verschluß der Kamera so eingestellt, daß über eine große Zahl von Anregungspulsen jeweils ein bestimmtes Zeitfenster relativ zum Zeitpunkt des Pulses gemessen wird. Dann verschiebt das Meßprogramm die relative Lage des Zeitfensters, und der Vorgang wird wiederholt, bis der gesamte relevante Zeitbereich abgefahren ist. Üblicherweise wird das PL-Spektrum zu langen Zeiten nach dem Anregungspuls mit längerer Belichtungszeit aufgenommen

als zu kurzen Zeiten, um auch von bereits schwacher PL noch ein ausreichend rauscharmes Spektrum zu erhalten.

3.2.3 Reflexionsspektroskopie

Die Reflektivität eines Festkörpers ist eng mit der dielektrischen Funktion und daher mit dem Spektrum der elektrischen Suszeptibilität $\chi(\omega)$ verknüpft, durch die die Polarisation des Mediums im elektromagnetischen Wechselfeld gegeben ist. Im Spektralbereich des sichtbaren und ultravioletten Lichts ist $\chi(\omega)$ hauptsächlich durch elektronische Übergänge innerhalb der Bandstruktur bestimmt. Meßbare Charakteristika des Reflexionsspektrums, also Maxima oder Schultern, ergeben sich insbesondere bei denjenigen Energien, für die eine hohe kombinierte Zustandsdichte auftritt. Dies ist dort der Fall, wo Energiebänder bei gleichem k parallel verlaufen, also an den sogenannten „kritischen Punkten“ der Bandstruktur. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Reflexionsspektroskopie dazu benutzt, um Erkenntnisse über den Einfluß der Mischkristallbildung auf Übergangsenergien oberhalb der kleinsten direkten Bandlücke in III-V-Halbleitern zu gewinnen. Der Meßaufbau, an dem diese Untersuchungen in Zusammenarbeit mit Prof. Gerhard Weiser durchgeführt wurden, ist in Abb. 3.7 dargestellt. Als Lichtquelle wird für den sichtbaren Bereich eine Halogenlampe und für den UV-Bereich eine Deuterium-Gasentladungsröhre verwendet.

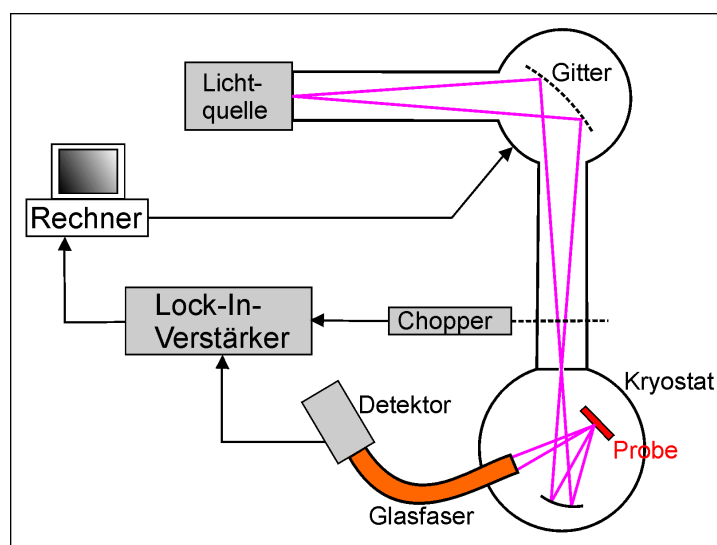


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des Meßplatzes für Reflexionsspektroskopie.

Für die Dispersion findet ein Vakuum-Gitterspektralapparat Verwendung, der durch Evakuieren für Messungen bis ins ferne UV eingesetzt werden kann. Für die hier gezeigten Untersuchungen konnte aber auf diesen Schritt verzichtet werden. Nach Durchtritt durch den Eintrittsspalt trifft das divergente Weißlichtbündel auf ein konkav gekrümmtes Gitter, welches das Licht spektral zerlegt auf den Austrittsspalt fokussiert. Das von dort ausgehende divergente, monochromatische Licht verläuft zunächst im LN₂-Kryostaten an der Probe vorbei, wird durch einen Hohlspiegel auf die Probe fokussiert und nach Reflexion an der Probe mittels einer Glasfaser eingesammelt. Da das Glas für UV-Licht nicht transparent ist, befindet sich auf der Frontfläche des Lichtleiters eine Szintillatorbeschichtung, durch die UV-Licht in sichtbares Licht konvertiert wird. Der Lichtleiter ist um den Probenhalter herum drehbar, so daß wahlweise auch in Transmission gemessen werden kann. Wie bei den PL-Messungen, wird auch hier mit Lock-In-Technik gemessen, bei der wiederum ein elektromechanischer Chopper zum Einsatz kommt. Die Steuerung des Gittervortriebs sowie das Auslesen des Lock-In-Signals erfolgen durch einen Rechner. Zur Erstellung des eigentlichen Reflektivitätsspektrums der Probe muß das gemessene Spektrum durch die Weißlichtreferenz dividiert werden. Um Letztere aufzunehmen, kann die Probe aus dem Strahlengang heraus geschwenkt werden und der Lichtleiter in die Position für Transmissionsmessungen gefahren werden, so daß das Licht direkt in ihn eingekoppelt werden kann.

3.2.4 Modulationsspektroskopie

Die Charakteristika normaler Reflexions-, oder Absorptionsspektren zeigen meist eine relativ große spektrale Breite, insbesondere dann, wenn die Probe nicht gekühlt ist. Dies macht die Bestimmung der detektierten Übergangsenergien sehr ungenau. Eine Lösung dieses Problems kann die Ableitungs- oder Modulationsspektroskopie darstellen. Hierbei wird die Änderung der Reflexion R oder Transmission T in Abhängigkeit von einer äußeren Modulation untersucht. Durch simultane Messung der unmodulierten Größe erhält man die relative Änderung $\Delta R/R$ der Reflexion bzw. $\Delta T/T$ der Transmission. Diese relativen Größen sind frei von jeglicher spektraler Empfindlichkeit des verwendeten Meßsystems. Eine Modulation der Probe kann durch periodische Variation verschiedener Parameter erreicht werden. Dazu zählt die Temperatur (Thermomodulation), der Druck (Piezomodulation), ein durch Kontakte angelegtes

elektrisches Feld (Elektromodulation), oder auch Laserlicht (Photomodulation). Der Einfluß der Modulation auf die Reflektivität bzw. die Absorption eines Halbleiters ist bei den Energien der kritischen Punkte besonders groß. So erhält man scharfe, ableitungsartige Signale jeweils dort, wo die kombinierte Zustandsdichte groß ist. Durch die Modulation kann ein elektronischer Übergang in seiner Energielage E , seiner spektralen Breite Γ sowie seiner Intensität (Übergangswahrscheinlichkeit) I verändert werden. Die Linienform eines Modulationsspektrums wird durch die relativen Beiträge der Änderungen dieser drei Parameter bestimmt.

Bei Elektromodulation wird durch das angelegte elektrische Wechselfeld eine vektorielle Modulation herbeigeführt. Auch bei Photomodulation wird letztendlich durch das Freisetzen von Ladungsträgern in der oberflächlichen Schicht ein senkrecht zur Probenoberfläche gerichtetes elektrisches Wechselfeld erzeugt. Für ausreichend kleine elektrische Modulationsfelder in Volumenkristallen, wie sie bei den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Modulationsspektren vorausgesetzt wurden, entspricht nach Aspnes das modulierte Reflexionsspektrum der dritten Ableitung des Reflexionsspektrums nach der Energie [Aspnes1973]. Nach diesem Standard-Linienformmodell wurden die in der vorliegenden Arbeit quantitativ ausgewerteten modulierten Reflexionsspektren angepaßt, um die Energien kritischer Punkte zu ermitteln. Im Folgenden sollen die verwendeten Meßplätze für verschiedene Arten der Modulationsspektroskopie im Einzelnen vorgestellt werden.

Allen drei Meßplätzen ist gemein, daß die spektrale Dispersion des auf die Probe eingestrahlten Lichts bereits vor der Probe durch einen Gittermonochromator herbeigeführt wird. Weiterhin wird in allen Varianten eine Halogenlampe als Lichtquelle benutzt. Vom jeweiligen Detektorsignal wird sowohl das Gesamtsignal mit einem Gleichspannungs-Voltmeter, als auch der mit der Modulationsfrequenz variierende Anteil durch Lock-In-Technik gemessen.

3.2.4.1 Photomodulierte Reflexionsspektroskopie (PR)

Die hier gezeigten PR-Experimente wurden bei Zimmertemperatur an freistehenden Proben durchgeführt. Der prinzipielle Meßaufbau ist in Abb. 3.8 dargestellt.

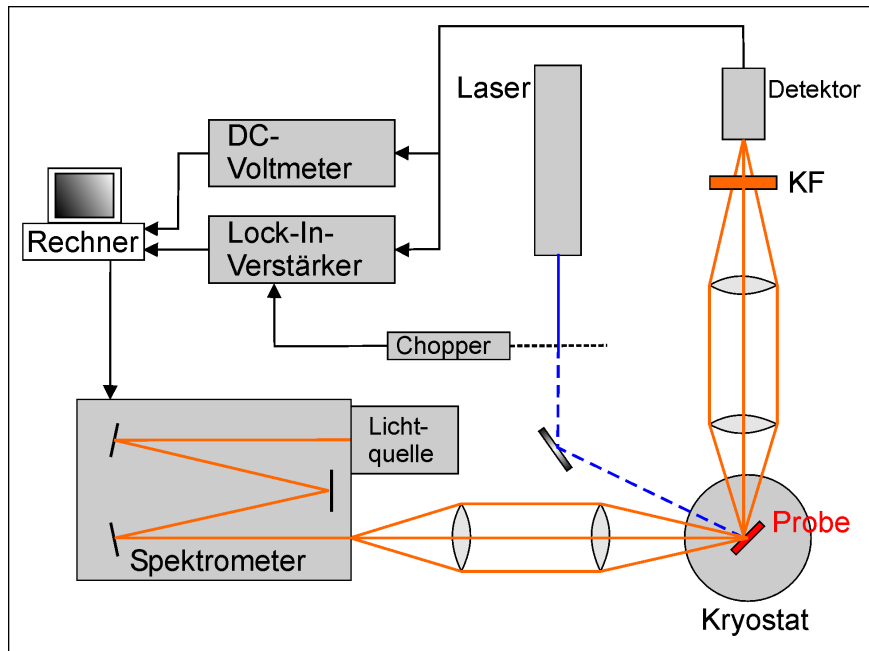


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau des Meßplatzes für photomodulierte Reflexionsspektroskopie (PR). Durch Austausch des Modulationslasers mit Chopper gegen einen Funktionsgenerator mit Hochspannungsverstärker und transparentem Kondensator (siehe Abb. 3.9) kann am selben Meßplatz auch kontaktlose elektromodierte Reflexion (CER) gemessen werden.

Das Weißlicht wird durch ein 0,25 m langes Spektrometer zerlegt und nach der Reflexion an der Probe, je nach Spektralbereich, mit einer Si-Photodiode, einem GaAs-Photovervielfacher, oder einem thermoelektrisch gekühlten (Ga,In)As-Detektor in elektrische Signale übersetzt. Als Modulationsquelle dient ein HeCd-Laser mit einer Wellenlänge von 442 nm (Photonenenergie 2,81 eV) in Verbindung mit einem elektromechanischen Chopper, der Modulationsfrequenzen von einigen 100 Hz erzeugt. Ein Kantenfilter dient dazu, gestreutes Laserlicht vom Detektor fern zu halten, da es andernfalls ein großes, unerwünschtes Modulationssignal zur Folge hätte. Bei der PR muß zur Erstellung des endgültigen Spektrums $\Delta R/R$ gegebenenfalls ein PL-Untergrund vom modulierten Signal ΔR subtrahiert werden, der unter Umständen durch das Laserlicht erzeugt wird. Zur Bestimmung dieses Untergrundes wird dasjenige Lock-In-Signal gemessen, welches verbleibt, wenn der Strahlengang des Weißlichts unterbrochen wird.

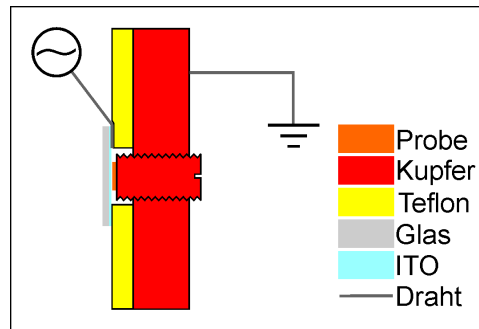


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Probenhalters für kontaktlose elektromodulierte Reflexionsspektroskopie (CER).

3.2.4.2 Kontaktlose elektromodulierte Reflexionsspektroskopie (contactless electromodulated reflectance, CER)

Bei der kontaktlosen Elektreflexion wird anstatt der Lasermodulation eine unmittelbare Feldmodulation benutzt. Der prinzipielle Aufbau entspricht mit kleinen Veränderungen demjenigen in Abb. 3.8. Hier wird die Probe in den Luftspalt eines Plattenkondensators eingebracht (siehe Abb. 3.9), von dem eine der beiden Elektroden transparent ausgeführt ist, um den optischen Zugang zur Probe zu gewährleisten. Man benutzt dazu ein mit dem leitenden Indium-Zinn-Oxid (indium-tin oxide, ITO) dünn beschichtetes Glasplättchen. Die Probe, die mit Leitsilber auf eine als Schraube ausgeführte Cu-Elektrode aufgeklebt ist, wird bis auf wenige 10 μm an die ITO-Elektrode angenähert. Der transparente Kondensator wird an einen Funktionsgenerator in Kombination mit einer Hochspannungsquelle angeschlossen, so daß Wechselfspannungen mit einstellbaren Amplituden bis in den kV-Bereich über einen großen Frequenzbereich angelegt werden können. Meist wurde in den hier gezeigten Messungen mit Frequenzen zwischen 300 und 500 Hz gearbeitet. In den übrigen Bauteilen unterscheidet sich der CER-Aufbau kaum von dem für PR-Experimente benutzten. Für Messungen bei Zimmertemperatur wurde das selbe 0,25 m-Spektrometer benutzt. Für Messungen bei tiefer Temperatur ($T = 43\text{ K}$), bei denen der oben beschriebene Probenhalter in einen He-Durchflußkryostaten eingebaut war, fand ein 0,32 m-Spektrometer Verwendung. Da sich die Probe im Kryostaten im Vakuum befindet, kann dabei die Modulationsspannung um einen Faktor von zwei bis drei höher gewählt werden als bei freistehender Probe. Die Verwendung eines Kantenfilters entfällt bei der CER-Methode.

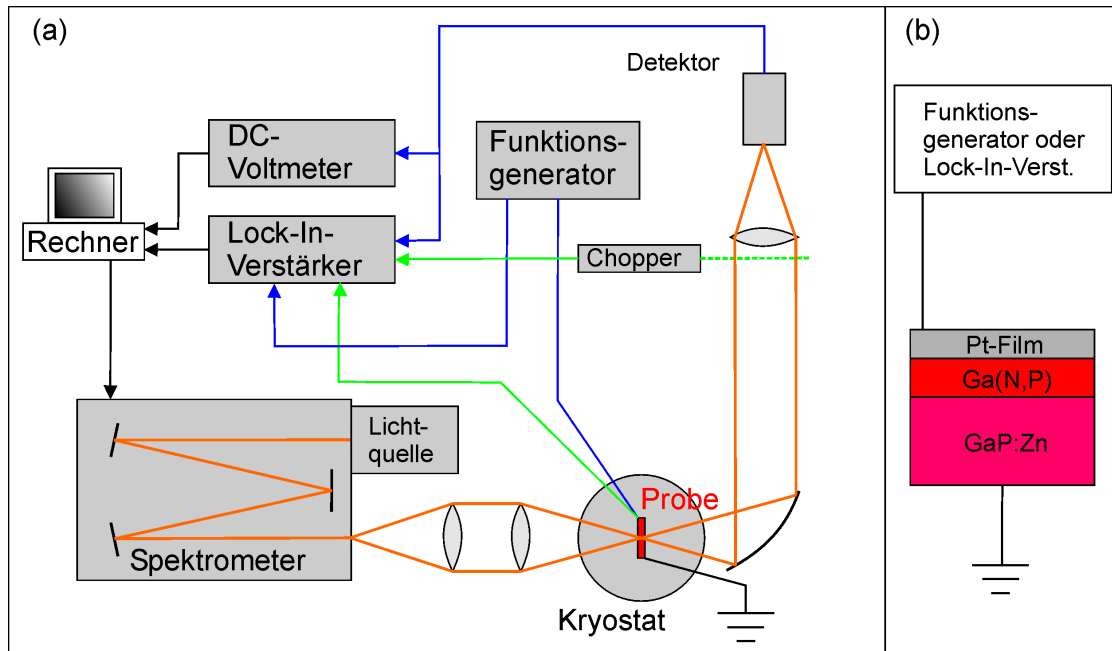


Abbildung 3.10: (a) Schematischer Aufbau des Meßplatzes für elektromodulierte Absorptionsspektroskopie (EA) und Photostromspektroskopie (PC). Die blau dargestellte Verkabelung wird bei EA-Messungen, die grün dargestellte bei PC-Messungen verwendet. (b) Schichtstruktur und Kontaktierung der untersuchten Proben.

3.2.4.3 Elektromodulierte Absorptionsspektroskopie (EA) und Photostromspektroskopie (photocurrent, PC)

Der Meßplatz für Elektromodulations- und Photostromspektroskopie ist in Abb. 3.10 skizziert. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Gerhard Weiser durchgeführt. Das EA-Verfahren ähnelt stark der CER-Spektroskopie, mit den Unterschieden, daß nicht die Reflexion, sondern die Transmission ausgewertet wird, und daß das elektrische Feld durch untrennbar mit der Probe verbundene Kontaktschichten angelegt wird. Um Letzteres zu erreichen, verwendet man epitaktische Schichten, die auf dotierten und damit elektrisch leitenden Substraten abgeschieden sind. Das Substrat bildet somit einen der beiden Kontakte. Der andere wird durch einen etwa 5 nm dicken Platin-Films gebildet, welcher vorher durch Bedampfen im Vakuum aufgebracht wurde. Dieser Schritt wurde ebenfalls mit Unterstützung durch Prof. Weiser durchgeführt. Die so vorbereitete Probe wird mit der Substratseite unter Verwendung von Silberleitlack auf den Kühlfinger des Kryostaten geklebt, an den der geerdete Ausgang der Wechselspannungsquelle angeschlossen ist. In

dem Kühlfinger befindet sich eine Bohrung, durch die das Licht aus dem Monochromator nach der Transmission durch die Probe hindurchtreten kann. Dann wird der Platin-Film, ebenfalls mit Leitsilber, an einen dünnen Draht angeschlossen, der mit dem zweiten Ausgang der Spannungsquelle verbunden ist. Die Wechsellspannungsamplitude beträgt bei dieser Art der Messung lediglich zwischen 0,5 V und 2 V, weil die Spannung hier vollständig an der nur etwa 1 μm dicken epitaktischen Schicht abfällt. Zusätzlich kann eine konstante Gleichspannung von bis zu 5 V überlagert werden. Die Modulationsfrequenz wurde bei den in dieser Arbeit gezeigten Messungen auf etwa 1 kHz eingestellt. Die Probentemperatur beträgt bei Verwendung von flüssigem Helium als Kühlmittel $T = 20\text{ K}$. Als Detektor dient ein im sichtbaren Bereich empfindlicher Photovervielfacher mit variabler Hochspannungsquelle, der mit einem Gleichspannungs-Voltmeter und einem Lock-In-Verstärker gekoppelt ist.

Am selben Meßplatz kann durch Veränderung der elektrischen Schaltung auch Photostrom- (PC-) Spektroskopie betrieben werden. Dabei wird die Probe im Prinzip wie eine Solarzelle betrieben, indem man diesmal die Probenkontakte mit dem Lock-In-Verstärker verbindet. Das Weißlicht wird dabei durch einen Chopper geführt und somit der modulierte Photostrom gemessen. Wenn gewünscht, kann bei dieser Art der Messung gleichzeitig das zeitlich gemittelte Signal des DC-Voltmeters aufgezeichnet werden, welches ein Maß für die Transmission darstellt.

3.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Nicht nur im sichtbaren, sondern auch im höherenergetischen Röntgenbereich kann die Absorptionsspektroskopie wertvolle Informationen über die Eigenschaften eines Halbleiters liefern. Röntgenabsorptionsspektren sind durch sogenannte Absorptionskanten charakterisiert, an denen die Absorption zu höherer Photonenenergie hin sprunghaft ansteigt. Ihr Ursprung liegt in der Struktur der tiefen, stark gebundenen Elektronenschalen. Überschreitet die Photonenenergie die Bindungsenergie einer solchen Schale, so kann ein Elektron aus dieser Schale durch Absorption des Photons ins Kontinuum freigesetzt werden, wodurch der Absorptionskoeffizient stark ansteigt. Die Lage der Absorptionskanten ist von der Kernladungszahl, und somit vom absorbierenden Element abhängig. Die zur innersten Elektronenschale (K-Schale) gehörige Absorptionskante wird als „K-Kante“ bezeichnet. Ist die absorbierende

Atomsorte an umgebende Atome gebunden, wie es beispielsweise im Festkörper der Fall ist, so zeigt der Spektralbereich unmittelbar oberhalb der Kante eine Feinstruktur. Diese ist charakteristisch für die vorliegende chemische Bindung und die nähere räumliche Umgebung des Absorberatoms. Neben der Wechselwirkung des freigesetzten Photoelektrons mit den äußeren Elektronenschalen, wird diese Röntgenabsorptions-Feinstruktur (X-ray absorption fine structure, XAFS) maßgeblich durch Streuung des Photoelektrons an den umgebenden Atomen bestimmt. Im Wellenbild der Materie stellt das Photoelektron eine sphärische Welle dar. Diese wird an den Potentialtöpfen der Nachbaratome gestreut, so daß von Letzteren wiederum Kugelwellen ausgehen, die am Ort des Absorberatoms mit der auslaufenden Welle interferieren. Bei konstruktiver Interferenz kommt es zu einer Verstärkung, bei destruktiver Interferenz zu einer Abschwächung der Absorption. Dabei hängt die Phasenbeziehung zwischen auslaufender Welle und gestreuten Wellen von den Abständen r der Streuatome, sowie von der Wellenzahl k des Photoelektrons ab. Letztere ergibt sich wie folgt aus der Elektronenmasse m und der kinetischen Energie E_{kin} des Photoelektrons:

$$k = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot E_{kin}}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot (E - E_0)}}{\hbar} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Die kinetische Energie ist dabei als Differenz zwischen der eingestrahnten Photonenenergie E und der Ionisierungsenergie E_0 der jeweiligen Schale gegeben.

Der kantennahe Bereich der Absorption (bis ca. 40 eV oberhalb der Kante) ist stark durch die chemischen Bindungen und durch Mehrfachstreuung an den Nachbaratomen bestimmt. Dieser Teil der Feinstruktur wird als „near edge X-ray absorption fine structure“ (NEXAFS) oder auch „X-ray absorption near edge structure“ (XANES) bezeichnet. Dagegen trägt zur Feinstruktur bei höheren Energien, genannt „extended X-ray absorption fine structure“ (EXAFS), hauptsächlich Einfachstreuung bei. Es ergeben sich Interferenzoszillationen, die der Gesamtabsorption überlagert sind und deren Amplitude typischerweise einige Prozent der Gesamtabsorption beträgt. Aus EXAFS-Oszillationen kann man auf relativ direktem Wege die radialen Abstände umgebender Atome von der absorbierenden Spezies bestimmen. Besonders gut gelingt dies, wenn in einer Probe alle Atome des untersuchten Elementes in der gleichen lokalen Umgebung eingebettet sind. Sind die lokalen Umgebungen ungeordnet, so werden die Oszillationen dagegen stark verwaschen und somit nur schwer zu analysieren sein. Von den Spektren $\mu(k)$ muß vor der Analyse der „glatte“, also unmodulierte Anteil des

Absorptionskoeffizienten, $\mu_0(k)$, subtrahiert und die NEXAFS-Region verworfen werden. Nach Division durch den unmodulierten Anteil erhält man die EXAFS-Interferenzfunktion

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (\text{Gl. 3.5}).$$

An zusätzlicher Information zum Anpassen eines Strukturmodells benötigt man die Streuquerschnitte der umgebenden Elemente sowie die während der Streuvorgänge auftretenden Phasenverschiebungen. Beides wurde in den EXAFS-Untersuchungen zu dieser Arbeit durch theoretische Berechnungen in Zusammenarbeit mit Dr. Stanko Tomić vorgegeben.

Die EXAFS-Untersuchungen auf der bei etwa 400 eV gelegenen Stickstoff-K-Kante wurden am Strahlrohr UE52-PGM am BESSY in Berlin unter Betreuung durch Dr. David Batchelor durchgeführt. Der Meßaufbau soll hier nur in Grundzügen beschrieben werden. Als Quelle der Röntgenstrahlung (Synchrotronstrahlung) dient ein Elektronenspeicherring, in dem Elektronen, die zuvor durch ein Synchrotron beschleunigt wurden, mit relativistischen Geschwindigkeiten auf einer Kreisbahn von mehreren 100 m Umfang umlaufen. Dort werden sie durch räumlich alternierende Magnetfelder auf eine wellenförmige Bahn gezwungen, so daß sie tangential einen scharfen polychromatischen Röntgenstrahl aussenden, der durch das jeweilige Strahlrohr ausgekoppelt wird. Nach dem Durchlaufen eines auf Beugung basierenden Monochromators, wird das nun einfarbige Synchrotronlicht auf die Probe geleitet, die sich bei Zimmertemperatur im Ultrahochvakuum befindet. Hier wird nicht direkt die spektrale Transmission gemessen, da die zu untersuchenden Proben als dünne Schichten auf dicken Substraten abgeschieden sind, sondern der Fluoreszenzmodus gewählt. Dabei wird diejenige Emission detektiert, die nach der Photoionisation des Absorberatoms dadurch entsteht, daß Elektronen von höheren Schalen das entstandene Loch auffüllen. Bei diesem Meßmodus handelt es sich gewissermaßen um das hochenergetische Äquivalent zur optischen PLE-Spektroskopie. Zur Detektion dient ein durch LN₂ gekühlter hochreiner Ge-Detektor, der in einem breiten Energiebereich empfindlich ist und somit einen großen Teil der Fluoreszenz in elektrische Signale umwandelt. Die Fluoreszenzintensität ist dann direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten μ . Da die detektierten Oszillationen sehr schwach waren,

wurden von jeder Probe mehrere Spektren im selben Energiebereich aufgenommen und diese später gemittelt.

3.4 Optische Spektroskopie unter hydrostatischem Druck

3.4.1 Klemmdruckzelle für PL-Spektroskopie

Durch Dr. Heiko Grüning wurden druckabhängige PL-Messungen durchgeführt, die in dieser Arbeit gezeigt werden. Es wurden unterschiedliche Typen von Druckzellen verwendet, deren gemeinsamer prinzipieller Aufbau in Abb. 3.11 skizziert ist. Der Zellenkörper besteht aus einer hochfesten Metallegierung wie beispielsweise Maraging-Stahl oder Cu:Be. Er besitzt eine zylindrische Bohrung mit etwa 7 mm Durchmesser, die den Probenraum darstellt. Als Druckmedium wird eine Mischung von Methanol und Ethanol im Volumenverhältnis 4:1 verwendet. Die Probe ist auf einem Probenhalter mechanisch befestigt, an dem zusätzlich ein InSb-Halbleiterelement angebracht ist, dessen elektrischer Widerstand als Maß für den Druck dient. Durch zwei Stempel, die durch Feststellschrauben im Zylinder fixiert werden, wird der Probenraum abgedichtet. Auf einer Seite ist dies der Probenstempel, der die elektrischen Durchführungen zur Druckbestimmung beherbergt. Auf der anderen Seite befindet sich der optische Stempel, der durch ein vorgelagertes Saphirfenster und eine konische Öffnung das Ein- und Auskoppeln von Licht ermöglicht. Beide Stempel werden für den anfänglichen Druckaufbau mit Gummidichtungen abgedichtet, während bei höheren Drücken mit Indium beschichtete Metaldichtungen die Last übernehmen.

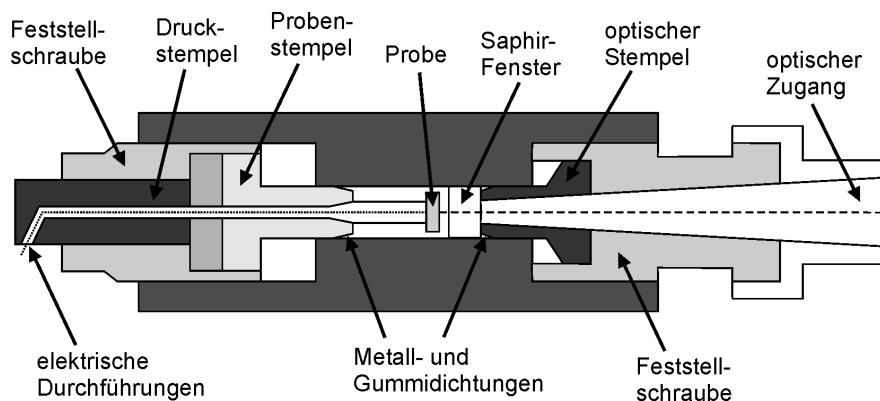


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Querschnitts einer Flüssigkeits-Klemmdruckzelle.

Zum Einstellen des Drucks wird auf den Probenstempel mittels des durch eine hydraulische Presse getriebenen Druckstempels Kraft aufgebracht. Der erzeugte Druck wird durch Anziehen der Feststellschraube konserviert. Je nach verwendetem Werkstoff, können mit Druckzellen dieser Bauart maximale hydrostatische Drücke zwischen 9 kBar und 19 kBar erreicht werden.

3.4.2 Diamantstempelzelle für Ramanspektroskopie

In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Dr. Matthew P. Halsall an der University of Manchester (GB) wurde Ramanspektroskopie unter hohen hydrostatischen Drücken durchgeführt. Die dabei verwendete Diamantstempelzelle nach „Mao-Bell“-Bauart ist in Abb. 3.12 schematisch und im Realphoto dargestellt. Es handelt sich um den Typ B-05 von Diacell Products Ltd.. Der eigentliche komprimierbare Probenraum wird darin durch eine Bohrung mit ca. 100 µm Durchmesser in einem kreisförmigen Stahlscheibchen gebildet. Die beiden konisch geschliffenen Diamanten mit abgeflachten und exakt parallel zueinander ausgerichteten Stirnflächen drücken beiderseits auf das gelochte Metallscheibchen. Dabei ist die Bohrung idealerweise konzentrisch zu den Diamanten ausgerichtet. Einer der beiden Diamanten ist im Boden eines Zylinders aus gehärtetem Stahl befestigt, der andere im Boden eines Kolbens aus dem selben Material, der paßgenau in dem Zylinder sitzt und in diesem verschiebbar ist. Kolben und Zylinder weisen in axialer Richtung konische Öffnungen auf, die als optische Zugänge genutzt werden können, wobei die Diamanten selbst als Fenster dienen. Durch den Einbau in eine Hebelmechanik und das Anziehen der Feststellschraube werden Kolben und Zylinder, und somit auch die beiden Diamanten, gegeneinander gedrückt. Dies führt zu einer Kompression des Stahlscheibchens und Verkleinerung des Probenraums. Als Druckmedium wird dünnflüssiges Silikonöl oder Methanol-Ethanol-Gemisch im Volumenverhältnis 4:1 benutzt. Im Falle epitaktischer Proben muß ein ausreichend kleines Stück der Schicht zum Einbringen in den Probenraum vorbereitet werden. Dazu wird die Kristallscheibe in einem spitzen Winkel relativ zur Schichtebene angeschliffen und mit einem feinen Werkzeug, etwa einer Kanüle, ein Splitter abgebrochen. Bei manchen relaxierten Proben, deren zu untersuchende Schicht spröde ist, kann auf diese Prozedur verzichtet werden und statt dessen mit einer frischen Kanüle unmittelbar ein Splitter von der Schicht abgehoben werden.

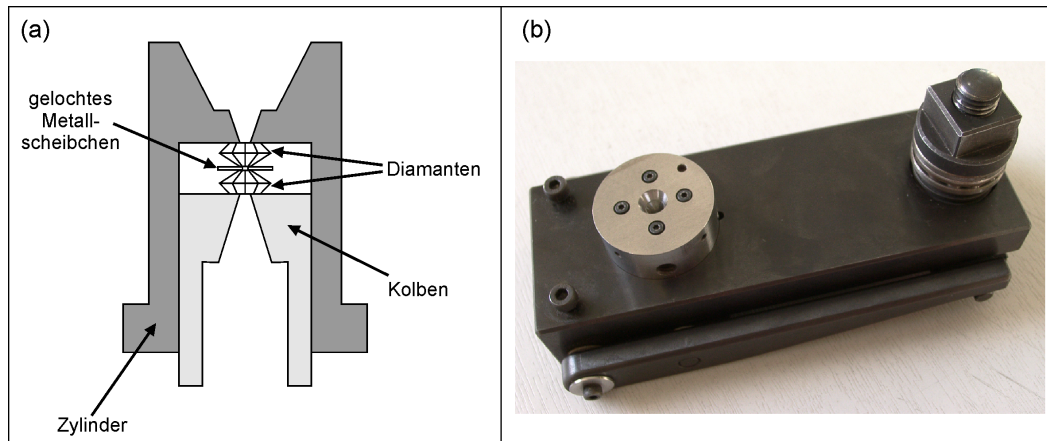


Abbildung 3.12: (a) Schematische Darstellung des Querschnitts einer Diamantstempel-Druckzelle. (b) Photographie der verwendeten Zelle im zusammengebauten Zustand mit Hebelmechanik.

Zum Beladen der Zelle wird zunächst der Kolben freistehend durch ein optisches Mikroskop beobachtet, während das Metallscheibchen durch Plastilinmasse in der korrekten Position über dem Diamanten fixiert ist. Danach überführt man den Probensplitter mittels einer Kanüle in das Loch und tropft das Druckmedium auf. Schließlich verschließt man die Zelle durch Überschieben des Zylinders und leichtes Anziehen der Feststellschraube nach dem Einbau in die Hebelmechanik. Wegen der sehr kleinen Probendimensionen gelingt es bei Messungen mit der Diamantstempelzelle normalerweise nicht, eine definierte Streugeometrie einzurichten. Zudem kann sich die Lage der Probe durch die zunehmende Deformation des Probenraums während einer Meßserie verändern. Die hier benutzte Zelle ist für einen Maximaldruck von etwa 50 GPa (= 500 kBar) ausgelegt.

Die Druckbestimmung erfolgt durch zusammen mit der Probe in die Zelle eingebrachtes Rubinpulver. Die tiefrote PL-Bande des Edelsteins Rubin ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$) zeigt eine charakteristische Rotverschiebung mit wachsendem hydrostatischem Druck. Die Rubin-PL wird im Experiment bei jedem neu eingestellten Druck durch den für die Anregung der Ramanstreuung verwendeten Laser angeregt und mit dem Spektrometer untersucht.

4. Probenherstellung

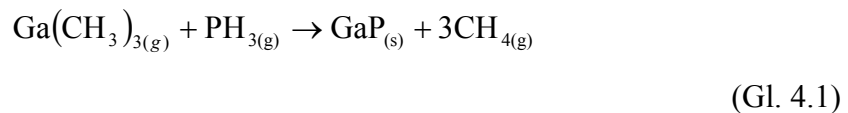
In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Serien verdünnt-stickstoffhaltiger III-V-Halbleitereinkristalle untersucht. Diese wurden epitaktisch gezüchtet, d. h. auf einkristallinen Substatkristallscheiben („wafer“) abgeschieden, wobei normalerweise die Kristallstruktur des Trägerkristalls beibehalten wird. Den angewandten Epitaxieverfahren ist gemein, daß sie, im Gegensatz etwa zum Ziehen eines Kristalls aus der Schmelze, nicht im thermischen Gleichgewicht stattfinden. Die relativ niedrigen Wachstumstemperaturen ermöglichen die Herstellung von Mischkristallen mit Zusammensetzungen, die thermodynamisch nicht stabil sind, sich nach dem Abkühlen des Kristalls aber stabil verhalten, weil ihre Struktur gewissermaßen eingefroren ist. Solche Materialien werden als „metastabil“ bezeichnet. Zum Erreichen des thermodynamisch stabilen Zustandes, der häufig durch eine Phasenseparation in die zugehörigen binären Randkomponenten gekennzeichnet ist, müßte zunächst eine Aktivierungsenergie zugeführt werden, die erst deutlich oberhalb der Wachstumstemperatur verfügbar ist.

Um weit in den metastabilen Zusammensetzungsbereich vordringen zu können, müssen die Reaktionstemperaturen beim Kristallwachstum erheblich niedriger sein als der Siedepunkt der häufig metallischen Ausgangselemente. Es wurden zwei wichtige Verfahren entwickelt, um diejenigen Atomsorten, aus denen der Kristall aufgebaut werden soll, bei diesen niedrigen Temperaturen anbieten zu können. Sie sollen im Folgenden in ihren Grundzügen beschrieben werden. Danach wird eine Übersicht über die untersuchten Probenserien gegeben und zum Schluß auf die Hydrogenierung als nachträgliche Behandlungsmethode eingegangen.

4.1 Metallorganische Gasphasenepitaxie

Die metallorganische Gasphaseneoitaxie (metal-organic vapour phase epitaxy, MOVPE) ist seit den 1980er-Jahren eines der bedeutendsten Herstellungsverfahren für strukturell hochwertige Halbleiter und deren Heterostrukturen, wie etwa Quantenfilme. Sie fand bei der Züchtung der meisten in dieser Arbeit untersuchten Probenserien Verwendung. Bei dieser Methode liegen die Ausgangselemente in metallorganischen Verbindungen vor, die bereits bei Zimmertemperatur einen erheblichen Dampfdruck aufweisen und somit in die Gasphase gebracht werden können. Dies geschieht in

sogenannten „Bubblern“, die in ihrem Aufbau mit Gaswaschflaschen identisch sind. Darin strömt ein Trägergas, meist Wasserstoff oder Stickstoff, durch die flüssigen oder festen metallorganischen Ausgangsstoffe und sättigt sich mit diesen. Danach werden die Gasströme aus den verschiedenen Quellen in den für das Kristallwachstum benötigten Verhältnissen gemischt und in den eigentlichen Reaktor geleitet. Dort liegt das Substrat auf einer Heizplatte, die zur Sicherstellung eines möglichst homogenen Wachstums um die eigene Achse gedreht wird. Typische Wachstumstemperaturen liegen bei GaP- und GaAs-basierten Mischkristallen zwischen 500°C und 700°C. Bei diesen Temperaturen zersetzen sich die Vorläuferverbindungen an der heißen Oberfläche, so daß die gewünschten Atomsorten freigesetzt werden. Bei korrekt eingestellten Partialdruckverhältnissen scheidet sich, Atomlage für Atomlage, ein an die Kristallstruktur des Substrates angepaßter Mischkristall ab. Im Falle des Wachstums von reinem GaP aus den Vorläuferverbindungen Trimethylgallium und Phosphin lautet die Gesamt-Reaktionsgleichung beispielsweise:



Die genauen Teilreaktionen und intermediären Produkte sind meist nicht bekannt. Um einen Teil der Gruppe-V-Gitterplätze in GaP oder GaAs mit Stickstoff zu besetzen, muß als dritte Quelle ein stickstoffhaltiges Vorläufergas hinzugemischt werden, als das sich Ammoniak (NH_3), Hydrazin (N_2H_4) oder Mono- bzw. Dimethylhydrazin ($\text{N}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)$ bzw. $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$) eignen.

Der nicht zersetzte Anteil der Vorläuferverbindungen sowie die gasförmigen Reaktionsprodukte werden durch einen Scrubber geleitet, durch den die giftigen und umweltschädlichen Inhaltsstoffe herausgefiltert werden.

Ein Nachteil der MOVPE ist die Tatsache, daß neben den im Kristall erwünschten Elementen noch weitere Atome der Träger- und Quellengase, etwa H und C, in den Reaktor eingebracht werden. Ein partieller Einbau dieser Spezies ist normalerweise unerwünscht, aber bis zu einem gewissen Grade unvermeidlich. Vorteile der MOVPE sind die einfache Skalierbarkeit der Anlagen sowie die Unabhängigkeit von komplexer Hochvakuum-Technologie.

4.2 Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE) findet im Ultrahochvakuum statt. Sie wurde zur Züchtung einer Serie von (Al,Ga)(N,As)-Schichten und einer Serie von Ga(N,Sb)-Schichten angewandt, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die abzuscheidenden Atomsorten werden in Form von Molekül- oder Atomstrahlen auf das erhitzte Substrat gerichtet. Da die Atome der Gruppe-III-Elemente, im Gegensatz zu denjenigen der Gruppe-V-Elemente mit einer Wahrscheinlichkeit nahe 1 auf der Oberfläche haften (Haftkoeffizient ≈ 1), bestimmt ihr Fluß hauptsächlich die Wachstumsrate. Die Gruppe-V-Atome werden im Überschuß angeboten und gemäß der Stöchiometrie nach Bedarf in das Kristallgitter eingebaut. Die Ausgangselemente Al, Ga und In stehen als Feststoffquellen zur Verfügung, die in chemisch stabilen Bornitrid-Tiegeln erhitzt und so zum Abdampfen gebracht werden. In der As-Quelle ist dem Heiztiegel noch eine ventilgesteuerte Heizzone nachgeschaltet. Der Stickstoff wird durch eine Radiofrequenz-Plasmaquelle bereitgestellt. Diese erzeugt aus hochreinem molekularem Stickstoff (N_2) durch Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes im Frequenzbereich um 10 MHz ein Plasma aus atomarem Stickstoff (N), der auf Grund seiner hohen Reaktivität mit hoher Wahrscheinlichkeit in den Kristall eingebaut wird. Wie in der MOVPE, erreicht man durch Rotation des Substrates eine weitgehend homogene Schichtdicke. Die typischen Substrattemperaturen sind bei der MBE ähnlich wie bei der MOVPE.

4.3 Die untersuchten Probenserien

In der Gruppe von Prof. Wolfgang Stolz am Zentralen Materiallabor des Wissenschaftlichen Zentrums für Materialwissenschaften (WZMW) in Marburg wurde eine Serie von GaN_xAs_{1-x} -Schichten auf (100)-orientierten, semiisolierenden GaAs-Substraten hergestellt. Hier wurde das MOVPE-Verfahren bei Wachstumstemperaturen T_W zwischen 500°C und 600°C angewandt, wobei als Vorläuferverbindungen Triethylgallium (TEGa), 1,1-Dimethylhydrazin (UDMHy) und Tertiärbutylarsin (TBAs) eingesetzt wurden. Die Parameter dieser Serie sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Die Stickstoffkonzentrationen x wurden dabei mit Hilfe hochauflösender Röntgendiffraktometrie (HRXRD) ermittelt.

Probennummer	x [%]	T_w [°C]	d [μm]
#20778	0,000		6,000
#12104	0,043	600	1,440
#12105	0,095	550	1,224
#12106	0,21	500	1,008
#12107	0,36	450	0,648
#12651	0,50	525	0,500
#12110	1,54	500	1,008
#12649	1,9	525	0,500
#12116	2,8	500	1,008
#12111	8,5	500	1,008

Tabelle 4.1: Parameter der untersuchten $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten auf GaAs-Substraten (d = Schichtdicke).

Die studierten $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten auf (100)-GaP-Substraten gliedern sich in mehrere Serien, die, ebenfalls nach dem MOVPE-Verfahren, an zwei unterschiedlichen Instituten gezüchtet wurden. Ihre Probenparameter sind gemeinsam in Tabelle 4.2 aufgelistet. Eine Serie mit niedrigen Konzentrationen x auf semiisolierenden Substraten wurde am Zentralen Materiallabor des WZMW in der Gruppe von Dr. Kerstin Volz hergestellt. Die Gruppe von Dr. John F. Geisz am National Renewable Energy Laboratory in Golden, Colorado (USA) stellte eine weitere Serie mit größeren Konzentrationen zur Verfügung. Speziell für Messungen der elektromodulierten Absorption wurden Proben benötigt, bei denen eine zwischen Ober- und Unterseite angelegte Spannung alleine an der eigentlichen Ga(N,P)-Schicht abfällt. Diese ebenfalls vom NREL gezüchteten Schichten wurden auf p-leitenden Substraten abgeschieden und mit einer n-leitenden GaP:Se-Deckschicht versehen. Als Vorläufergase wurden Trimethylgallium (TMGa) bzw. Triethylgallium (TEGa) für Ga und 1,1-Dimethylhydrazin (UDMH₂) für N verwendet. Bei den Schichten vom NREL fand als P-Quelle Phosphin Verwendung, während bei den Proben vom WZMW das alternative und weniger giftige Vorläufergas Tertiärbutylphosphin (TBP) benutzt wurde.

In der Gruppe von Dr. Klaus Köhler am Fraunhofer-Institut für angewandte Festkörperphysik in Freiburg i. Br. wurde mittels MBE eine Serie 100 nm dicker $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten auf (100)-GaAs-Substraten abgeschieden. Die Parameter dieser Proben sind in Tabelle 4.3 abzulesen. Die N-Gehalte x dieser Kristalle wurde am

4. Probenherstellung

Zentralen Materiallabor des WZMW in Marburg durch HRXRD unter der Annahme eines für alle Proben gleichen Al-Gehaltes von 5% bestimmt.

Probennummer	Hersteller	x [%]	T_w [°C]	d [μm]	Deckschicht	Substrat p-dotiert
#21701	WZMW	0,0	750	1,0	-	-
#22712	WZMW	0,15	575	0,6	-	-
#22708	WZMW	0,30	575	0,6	-	-
#22687	WZMW	0,70	575	0,6	-	-
MD255	NREL	0,70	700	1,0	-	-
MD799	NREL	1,10	650	1,0	-	-
MD798	NREL	2,10	700	1,0	-	-
MF368	NREL	0,00	700	1,0	~10 nm GaP:Zn	•
MF812	NREL	0,40	700	1,0	~10 nm GaP:Zn	•
MF365	NREL	0,88	700	1,0	~10 nm GaP:Zn	•
MF363	NREL	1,48	700	1,0	~10 nm GaP:Zn	•
MF811	NREL	2,00	700	1,0	~10 nm GaP:Zn	•
MF367	NREL	2,86	700	1,0	~10 nm GaP:Zn	•

Tabelle 4.2: Parameter der untersuchten $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten auf GaP-Substraten.

Probennummer	x [%]	T_w [°C]	d [μm]
I3371	0,0	630	0,1
I3375	0,5	630	0,1
I3374	1,8	630	0,1
I3373	2,0	630	0,1
I3372	3,0	630	0,1

Tabelle 4.3: Parameter der untersuchten $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten auf GaAs-Substraten.

Prof. Alf R. Adams von der University of Surrey stellte eine Serie von $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$ -Schichten zur Verfügung, die von der Firma QinetiQ in Großbritannien hergestellt worden war. Diese Proben wurden durch MBE auf GaAs-Substraten abgeschieden und ihre N-Gehalte x mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bestimmt. Die zugehörigen Parameter können in Tabelle 4.4 abgelesen werden.

Durch Prof. Dr. Donat Josef As von der Universität Paderborn wurde eine kubische GaN-Referenzprobe für Raman- und Röntgenabsorptionsexperimente bereitgestellt. Diese wurde durch MBE bei einer Wachstumstemperatur von $T_W = 720^\circ\text{C}$ auf einem Si-Substrat mit einer SiC-Pufferschicht abgeschieden.

Probennummer	x [%]	d [μm]
rf44	0,5	2,0
rf45	1,0	2,0
rf42	1,5	2,0

Tabelle 4.4: Parameter der untersuchten $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$ -Schichten auf GaAs-Substraten.

4.4 Hydrogenierung

Das Wasserstoffatom besitzt auf Grund seiner sehr geringen Größe eine hohe chemische Reaktivität und Diffusionsfähigkeit. Daher rührt seine starke Tendenz, Defekte in Halbleitern zu passivieren. Um die Einflüsse von H-Atomen auf die optoelektronischen Eigenschaften von verdünnt-stickstoffhaltigen III-V-Halbleitern zu studieren, wurden an der Universita „La Sapienza“ in Rom (Italien) in der Gruppe von Dr. Antonio Polimeni in einige der vorgenannten Halbleiterschichten nachträglich H-Atome implantiert. Dabei kam eine Ionenquelle nach Kaufman zum Einsatz, die in Abb. 4.1 skizziert ist. Darin wird molekularer Wasserstoff (H_2) in die Ionisationskammer gepumpt, und durch Elektronen, die von der Glühkathode zur als Anode wirkenden Wand beschleunigt werden, mittels Stoßionisation positiv aufgeladen. Durch das vom negativ geladenen Gitter erzeugte elektrische Feld werden die Protonen (H^+) beschleunigt, wobei durch Magnetkollimatoren ein Gaußsches Strahlprofil mit etwa 25 mm Durchmesser erzeugt wird. Während des Prozesses wird der Halbleiterkristall durch eine Lampe auf rund 300°C erhitzt. Der Kammerdruck wird dabei durch die Vakuumpumpe bei etwa 10^{-4} Pa gehalten. Man wählt niedrige Ionenenergien um 100 eV und geringe Stromdichten von etwa 10 A/cm^2 , um die strukturellen Schäden am Kristallgitter zu minimieren. Die applizierten Ionendosen betragen für eine Sättigung üblicher Halbleiterschichten mit Wasserstoff etwa 10^{18} bis einige 10^{19} Ionen/ cm^2 .

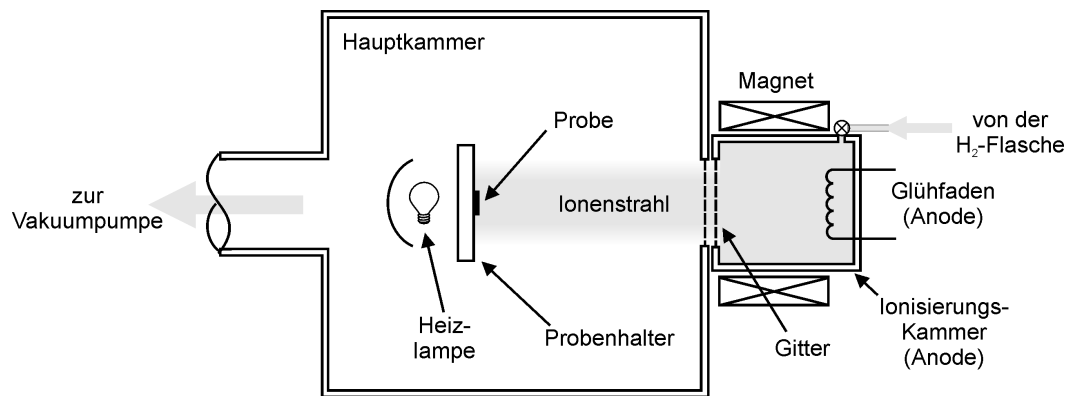


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Apparatur zur Wasserstoff-Implantation mit einer Ionenquelle nach Kaufman.

5. Stickstoffdotierte III-V-Halbleiter - Stand der Forschung

In III-V Verbindungshalbleitern wie GaAs und GaP kann mit Hilfe moderner Kristallzuchtverfahren gezielt ein bestimmter Anteil der Atome eines Elements durch Atome eines anderen Elements der selben Hauptgruppe des Periodensystems ersetzt werden. In dieser Arbeit werden speziell diejenigen Effekte untersucht, die durch den Einbau von Stickstoffatomen (N) auf den Gitterplätzen von P, As bzw. Sb in GaP, GaAs bzw. GaSb sowie in verwandten ternären Materialien wie $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$ verursacht werden. Bei perfektem Kristallwachstum, wenn also die N-Atome tatsächlich wie gewünscht ausschließlich auf Gitterplätzen der Gruppe-V-Atomsorten, und nicht etwa auf Zwischengitterplätzen oder auf Gitterplätzen der Gruppe-III-Atomsorten eingebaut werden, erhält man so die verdünnt-stickstoffhaltigen Mischkristallsysteme („verdünnte Nitride“) $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ bzw. $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ und ähnliche.

Klassische, sogenannte „amalgamartige“ Mischkristallsysteme wie $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ oder $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ konnten bereits mit herkömmlichen, nahe dem thermischen Gleichgewicht stattfindenden Kristallzuchtmethoden in einem breiten Bereich von Mischungsverhältnissen hergestellt werden. Dagegen lassen solche Methoden im Falle der verdünnten Nitride lediglich Stickstoffkonzentrationen bis um 10^{18} cm^{-3} (dies entspricht ungefähr $x = 5 \cdot 10^{-5}$) zu. Erst mit modernen Verfahren wie MBE oder MOVPE konnten N-Gehalte x bis zu mehreren Prozent in der Mischkristallphase erzielt werden. Höhere N-Gehalte führen zu Phasensegregation von N-reichen und As- bzw. P-reichen Gebieten innerhalb des Kristalls.

Die beobachteten Schwierigkeiten bei der Einbringung größerer N-Gehalte in GaAs und GaP sind Ausdruck der großen Unterschiede, die zwischen N und As bzw. zwischen N und P in Bezug auf Atomgröße und Elektronegativität bestehen. So ist das N-Atom deutlich kleiner als As- und P-Atome, weist aber eine wesentlich höhere Elektronegativität als diese auf. Diese Unterschiede führen weiterhin dazu, daß die elektronischen Zustände verdünnt-nitridischer Verbindungshalbleiter nicht, wie diejenigen der oben erwähnten amalgamartigen Mischkristalle, im Rahmen der virtuellen Kristallapproximation (VCA) durch Interpolation zwischen den Bandstrukturen der binären Randkomponenten beschrieben werden können. Vielmehr sind $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ bei N-Gehalten im Dotierbereich durch die Bildung stark

an den N-Atomen lokalisierter elektronischer Störstellenniveaus gekennzeichnet. Um die N-Störstelle von geladenen Störstellen abzugrenzen, welche sich in ihrer chemischen Wertigkeit von der ersetzten Atomsorte unterscheiden, spricht man von einer isovalenten (oder isoelektronischen) Störstelle. Abb. 5.1 zeigt schematisch die energetischen Positionen der lokalisierten N-Zustände relativ zu den Bandkanten der jeweiligen Wirtsmaterialien GaAs und GaP. Außerdem wird in der Mitte der Zeichnung die stickstoffinduzierte Bandbildung dargestellt, wie sie bei N-Konzentrationen im Legierungsbereich (x von einigen Promille bis Prozent) nach einem phänomenologischen Zweiniveau-Bandabstoßungsmodell erwartet wird. Bei diesem später näher diskutierten Modell nimmt man eine abstoßende Wechselwirkung zwischen einem Störstellenniveau und dem energetisch niedrigsten Leitungsband des Wirtsmaterials in der Umgebung des Γ -Punktes an. Die Dispersionen der beiden sich daraus ergebenden Bänder E_- und E_+ sind hier idealisiert unter der Annahme dargestellt, daß ein dispersionsloses Band aus N-Niveaus mit einem parabolischen Leitungsband wechselwirkt. In Experimenten wird meist, und zwar insbesondere für das höher gelegene E_+ Band, nur die Leitungsbandenergie in unmittelbarer Nähe des Γ -Punktes beobachtet, so daß für $k \neq 0$ keine Erkenntnisse gewonnen werden können. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den zu Grunde liegenden binären Zinkblende-Materialien besteht im Charakter der fundamentalen Bandlücke. So besitzt GaAs eine direkte kleinste Bandlücke im Γ -Punkt der Brillouinzone, während in GaP die niedrigstmögliche Übergangsenergie zwischen dem Valenzbandmaximum am Γ -Punkt und dem Leitungsbandminimum nahe dem X-Punkt auf der Δ -Achse der Brillouinzone realisiert ist. Das lokale Leitungsbandminimum bei Γ liegt in GaP um mehr als 0,5 eV oberhalb des globalen Minimums. Weiterhin unterscheidet sich GaP bezüglich der energetischen Lage der lokalisierten Stickstoffzustände stark von GaAs. So liegt das Störstellenniveau der räumlich isolierten Stickstoffatome in GaAs resonant zum Leitungsband, während es in GaP knapp unterhalb der Leitungsbandkante und mehr als 0,5 eV unterhalb des tiefsten Γ -artigen Leitungsbandzustandes angeordnet ist. Wie später (siehe Abschnitt 7.1) bei der Auswertung von Lumineszenzspektren näher ausgeführt wird, befinden sich die N-Paar- und Clusterzustände in beiden Materialien energetisch unterhalb des Niveaus isolierter N-Atome.

Der Legierungshalbleiter $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ kann im gesamten Zusammensetzungsbereich ($0 \leq y \leq 1$) ohne Mischungslücke hergestellt werden. Da es sich dabei, wie oben erwähnt, um einen amalgamartigen Mischkristall handelt, kann seine Bandstruktur

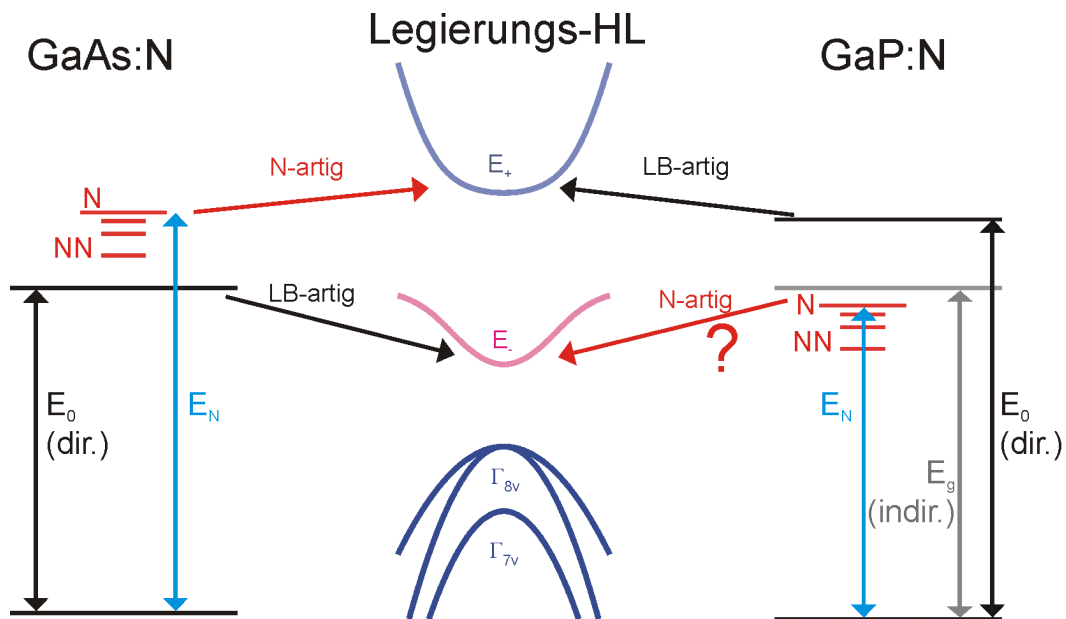


Abbildung 5.1: Energieschemata der elektronischen Zustände in schwach stickstoffdotiertem GaAs (links) und GaP (rechts). „N“ steht für das Niveau des isolierten N-Atoms, während „NN“ die N-Paarzustände sowie höhere Clusterzustände bezeichnet. Die durch Einbau von N hervorgerufene Bandbildung ist im mittleren Teil der Zeichnung dargestellt. Pfeile verbinden dabei die Leitungsbänder E_- und E_+ mit denjenigen Zuständen der hochverdünnten Mischkristalle, aus denen diese Bänder hervorgehen. Das Fragezeichen auf der Seite von GaP:N symbolisiert die aktuelle Diskussion über die Anwendbarkeit eines Zweiniveau-Abstoßungsmodells zur Beschreibung der Leitungsbandstruktur von Ga(N,P).

durch Variation des P-Anteils y kontinuierlich zwischen den Bandstrukturen der binären Randkomponenten eingestellt werden.

Die fundamentale Bandlücke von $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ wird für $y > 0,45$ indirekt [Bugajski1983 und Zitate darin]. Stickstoff bleibt über den gesamten Zusammensetzungsbereich eine isovalente Störstelle, wobei sich das isolierte N-Niveau für $y > 0,35$ aus dem Leitungsband in die Bandlücke verschiebt und bei weiter wachsendem y dem niedrigsten Leitungsband energetisch folgt [Thomas1965, Thomas1966, Wolford1984, Altarelli1975, Hjalmarson1980, Mariette1980, Scifres1971, Wolford1976b].

Das technologische Potential von $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y\text{:N}$ wurde bereits früh erkannt und erste Schritte hin zu seiner Anwendung in optoelektronischen Bauelementen unternommen. So wurden bereits in den 1960er-Jahren, als moderne Nichtgleichgewichts-

Kristallzüchtmethoden noch in ihren Anfängen standen, grüne Leuchtdioden mit aktiver Region aus GaP:N hergestellt, weil Elektronen elektrisch in die N-Störstellenniveaus angeregt werden können, von wo aus sie effizient strahlend rekombinieren [Logan1968]. Dieses Verhalten folgt aus der Tatsache, daß die lokalisierten N-Zustände in GaP innerhalb der Wirtsbandlücke liegen und somit gewissermaßen die Rolle der tiefsten Leitungsbandzustände (besser: „tiefste unbesetzte Zustände“) spielen. Durch Photolumineszenzspektroskopie wurde eine große Vielfalt von stickstoffinduzierten Störstellenniveaus nachgewiesen, die isolierten N-Atomen sowie NN-Paaren unterschiedlicher interatomarer Abstände zugeordnet werden konnten [Thomas1965, Thomas1966]. Ungefähr zur selben Zeit wurde auch bereits $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y\text{:N}$ zur Herstellung von Leuchtdioden (LEDs) mit Photonenenergien zwischen 1,8 und 2,2 eV, d.h. im roten und gelben Spektralbereich, verwendet [Groves1971]. Optisch gepumpte Lasertätigkeit von $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y\text{:N}$, also stimulierte Emission aus den N-Zuständen, wurde sowohl im Bereich der direkten ($y < 0,45$) als auch der indirekten ($y > 0,45$) fundamentalen Bandlücke beobachtet [Holonyak1971a, Holonyak1971b, Holonyak1972, Wolford1976a], stets jedoch nahe der Übergangszusammensetzung von $y = 0,45$. Dagegen zeigte GaP:N in entsprechenden Experimenten keine stimulierte Emission und keine optische Verstärkung (negative Absorption) [Leheny1975].

Im Falle von GaAs hat die N-Dotierung bei geringen Konzentrationen weniger dramatische Auswirkungen, weil der isolierte Stickstoffzustand hier ungefähr 200 meV oberhalb der Leitungsbandkante liegt (bei tiefer Temperatur) und folglich nicht wesentlich zur Lichtemission beiträgt [Wolford1984]. NN-Paazustände und N-Clusterzustände überdecken einen Energiebereich von etwa 200 meV unterhalb des isolierten Zustandes, befinden sich damit aber noch immer im Wesentlichen oberhalb der Leitungsbandkante. Die Emission von GaAs:N wird somit hauptsächlich durch die effiziente intrinsische Lumineszenz aus der direkten Bandlücke bestimmt. Daher war GaAs:N zu Zeiten, als nur N-Anteile im Sub-Promillebereich realisierbar waren, für optoelektronische Anwendungen weitgehend uninteressant. Stickstoffeinbau in einem Konzentrationsbereich, der ausreicht, um die Lumineszenzeigenschaften von GaAs fundamental zu beeinflussen, wurde erst zu Beginn der 1990er-Jahre möglich. Damals wurden moderne Nichtgleichgewichtsverfahren wie MBE und MOVPE verfügbar, mit denen fortan N-Anteile im Prozentbereich erzielt werden konnten [Kondow1994, Weyers1992]. Im Gegensatz zu herkömmlichen amalgamartigen Halbleiterlegierungen wie (Al,Ga)As, (In,Ga)As und Ga(As,P) zeigt Ga(N,As) ein riesiges Bowing der

Bandlückenenergie bei Variation der N-Konzentration. So kommt es im Konzentrationsbereich von wenigen Prozent zu einer starken Rotverschiebung der Bandlücke, obwohl die Bandlücke von GaN mit 3,2 eV um etwa 1,8 eV größer ist als diejenige von GaAs (bei $T = 300$ K) [Sturge1962, Lorenz1968], und somit bei einer linearen Interpolation zwischen den Randkomponenten GaAs und GaN eine Blauverschiebung zu erwarten wäre [Kondow1994, Weyers1992, Makimoto1997, Pozina1998, Bi1997, Grüning1999, Perkins1999, Klar2000]. Man interpretiert dieses Verhalten im Rahmen einer Niveauabstoßung zwischen der Γ -artigen Leitungsbandkante (E_- -Band) und einem energetisch höher gelegenen, stickstoffinduzierten Band (E_+ -Band). Bereits ein einfaches Zweiniveau-Abstoßungsmodell ist ausreichend, um die in Experimenten bestimmte Konzentrationsabhängigkeit der Energielagen dieser beiden Zustände zu parametrisieren [Shan1999]. Die Struktur der lokalen Stickstoffumgebung in Ga(N,As) und verwandten Materialien erwies sich als entscheidend für die globale Bandstruktur. Schlüsselexperimente, die zu dieser Erkenntnis führten, bestanden beispielsweise in der nachträglichen Hydrogenierung von Ga(N,As) [Klar2003] und dem Tempern von (Ga,In)(N,As) [Klar2001, Kurtz2001]. Dabei wurden spektroskopische Methoden, die auf elektronische Zustände empfindlich sind, mit solchen, die Einblicke in die lokalen Bindungsverhältnisse der N-Atome geben, kombiniert. Man konnte so nachweisen, daß nachträgliche Umordnungen bzw. chemische Bindungswechsel der N-Atome im Kristall die elektronischen Zustände massiv beeinflussen.

Unmittelbar nach den ersten Berichten über die erfolgreiche Herstellung hochqualitativer $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten und über die Möglichkeit einer Abstimmung der Bandlückenenergie, erkannte man auch das technologische Potential von Ga(N,As) und dem damit verwandten (Ga,In)(N,As) im Bereich optoelektronischer Anwendungen [Kondow1996a]. So konnte mittlerweile die Eignung von (Ga,In)(N,As) als aktives Material oberflächenemittierender Laser (VCSEL) und kantenemittierender Laser bei den Wellenlängen 1,3 μm und 1,55 μm nachgewiesen werden, die für Datenfernübertragung in optischen Glasfasern prädestiniert sind [Kondow1996b, Bank2006, Choquette2000, Choulis2001, Coldren2000, Fischer2000, Hader2000a, Hader2000b, Harris2004, Hofmann2001, Kawaguchi2000, Kondow1996b, Larson2000, Ramakrishnan2002, Riechert2002, Sato1998]. Die theoretische Modellierung der elektronischen Zustände in (Ga,In)(N,As)-Quantenschichten, die in den genannten Laserstrukturen zum Einsatz kommen, basiert auf dem einfachen Abstoßungsmodell

und seiner Erweiterung in Form eines 10-Band $\vec{k} \cdot \vec{P}$ -Hamiltonoperators, in dem die Wechselwirkungen zwischen den Leitungsbändern und den oberen Valenzzuständen berücksichtigt sind. Durch solche Modelle wird ein großer Teil der Hauptmerkmale dieser neuartigen Klasse von Legierungshalbleitern zufriedenstellend beschrieben, so z.B. die niedrigen Druckkoeffizienten der Bandlückenenergie, optische Gewinnspektren sowie die durch Stickstoffbeimischung ansteigende effektive Elektronenmasse [Lindsay1999, Tomić2004, Tomić2005a, Thränhardt2004, Thränhardt2005, Schlichenmaier2005, Skierbiszewski2005].

Parallel zu den Bemühungen, $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Legierungen mit x im Prozentbereich herzustellen, wandte man die selben Nichtgleichgewichts-Wachstumsmethoden auch an, um die N-Gehalte im $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Mischkristallsystem auf ein ähnliches Niveau anzuheben [Baillargeon1992, Miyoshi1993]. So führte der erfolgreiche Einsatz von (Ga,In)(N,As) in Halbleiterlasern unmittelbar zu erneutem Interesse an Ga(N,P) als Material für optoelektronische Anwendungen. Bald wurden LED-Strukturen auf Basis von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ mit x bis zu 1% entwickelt [Xin2000a, Sato2002]. Da GaP nahezu gitterangepaßt auf Si abgeschieden werden kann, stellt sich die Frage, ob Ga(N,P) als aktive Region in Laserstrukturen auf Si-Substraten eingesetzt werden kann. Eine Grundvoraussetzung dafür wäre, daß der indirekte Halbleiter GaP durch den Stickstoffeinbau eine direkte fundamentale Bandlücke erhält, welche durch eine hohe kombinierte Zustandsdichte bei der Energie des niedrigsten Überganges zwischen Valenz- und Leitungsband gekennzeichnet ist. Die Frage, ob ein solcher Wandel des Bandlückencharakters stattfindet und ob das zur Beschreibung einiger optischer Eigenschaften von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ erfolgreiche Zweiniveau-Abstoßungsmodell auf $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ übertragen werden kann, ist noch immer Gegenstand kontroverser Diskussionen. Diese Fragestellungen sind in Abb. 5.1 durch das Fragezeichen angedeutet und sollen in Kapitel 7 mit Hilfe einander ergänzender experimenteller und theoretischer Methoden näher untersucht werden.

6. Eigenschaften der Kristallgitter einiger stickstoffdotierter III-V-Halbleiter

Die Kenntnis über lokale und globale Gittereigenschaften isovalent dotierter Halbleiter ist hilfreich, um ein Verständnis der durch die Dotierung hervorgerufenen elektronischen Effekte zu gewinnen, die in Kapitel 5 bereits erwähnt wurden und in Kapitel 7 eingehend untersucht werden. Dieses Kapitel beschäftigt sich daher mit den Veränderungen, die der substitutionelle Einbau von Stickstoffatomen auf Gruppe-V-Gitterplätzen in Halbleitern des Typs $\text{Ga}_{1-y}\text{III}_y\text{V}$ ($\text{III} = \text{Al, In}; \text{V} = \text{P, As, Sb}$) in Bezug auf die Merkmale des Kristallgitters hervorruft. Hier stehen die dynamischen Eigenschaften des Gitters, also seine thermischen Schwingungen, im Vordergrund, wobei jedoch auch Untersuchungen zur lokalen statischen Gitterverzerrung einbezogen werden.

Abschnitt 6.1 beschränkt sich auf ternäre Verbindungen (also $y = 0$), in denen die N-Atome ausschließlich an Ga-Atome gebunden sind, während in Abschnitt 6.2 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ als Beispiel eines quaternären Materials ($y \neq 0$), insbesondere im Hinblick auf die Effekte von Unordnung auf der Nächste-Nachbar-Schale der N-Atome, besprochen wird. Jeder der beiden Abschnitte beschäftigt sich sowohl mit den Auswirkungen der N-Dotierung auf globale, als auch auf lokale Gittereigenschaften. Weiterhin wird sowohl für ternäre als auch für quaternäre Verbindungen auf einige ausgewählte Effekte der Implantation von Wasserstoffatomen in die Kristallgitter eingegangen. Dabei handelt es sich um die unterschiedlichen Temperaturstabilitäten zweier Wasserstoffkomplexe in $\text{Ga}(\text{N,As})$ sowie um die Selektivität der Reaktion der H-Atome mit bestimmten Bindungen der N-Atome im quaternären $(\text{Al,Ga})(\text{N,As})$.

6.1 Ternäre III-V-Halbleiter

6.1.1 Das Wirtsgitter und die Gitterphononen

Das substitutionelle N-Atom stellt aufgrund seiner im Vergleich zu den übrigen Elementen der fünften Hauptgruppe geringen Größe eine starke Störung der Ordnung des Kristallgitters in GaP, GaAs und GaSb dar. Wie in jedem Mischkristall, ist im verdünnt-stickstoffhaltigen Material die im hochgradig geordneten binären Material

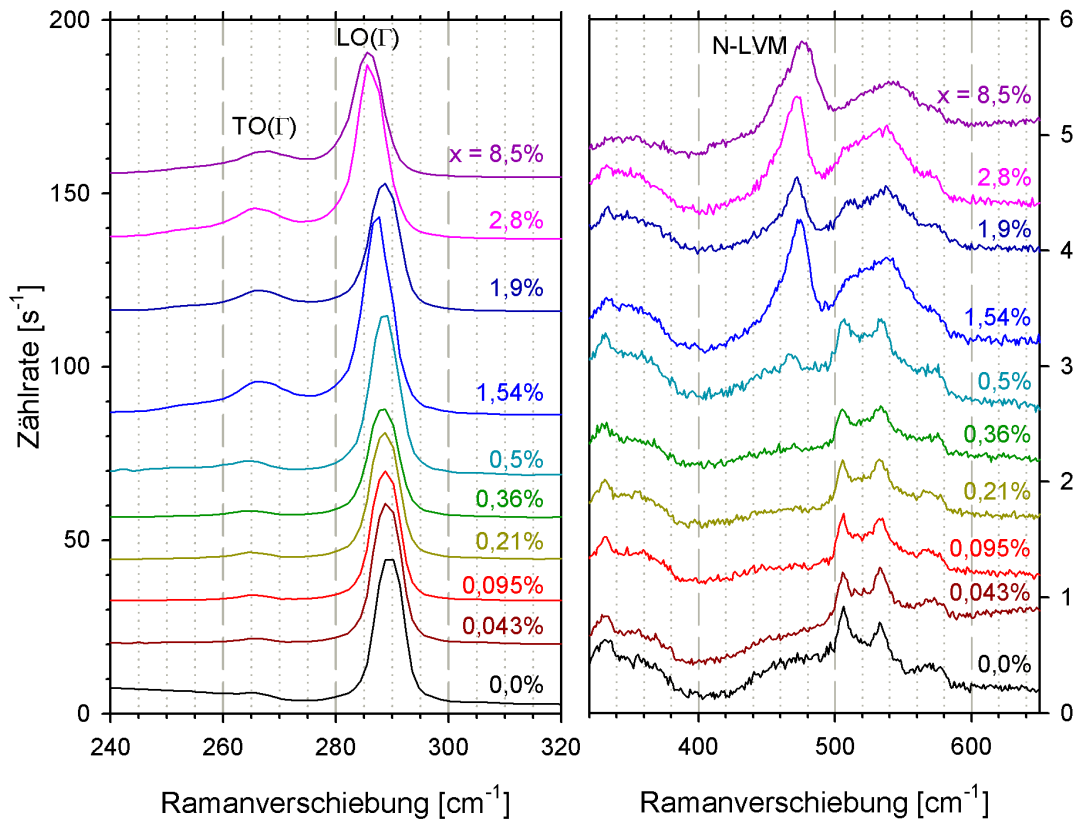


Abbildung 6.1: Zimmertemperatur-Ramanspektren einer Serie von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten mit $0\% \leq x \leq 8,5\%$ im Frequenzbereich der GaAs-artigen Phononen (links) und der lokalisierten N-Schwingungen (rechts). Es wurde mit 514,5 nm-Laseranregung in der Streugeometrie $x(y', y')\bar{x}$ gemessen.

herrschende Translationssymmetrie gebrochen. Streng betrachtet, läßt sich somit das Konzept unendlich ausgedehnter Gitterschwingungen im Legierungshalbleiter nicht aufrecht erhalten, weswegen auch keine klar definierten Phononendispersionskurven mehr vorliegen können. Ein qualitatives Maß für die Aufhebung der kristallinen Symmetrie, insbesondere der Quasiimpulserhaltung (k -Erhaltung) bei Streuprozessen, ist durch die Ramanstreuung zweiter Ordnung gegeben. Bei einem perfekten Kristall mit definierter Phononendispersion zeigen sich in der Ramanstreuung zweiter Ordnung scharfe Intensitätsmaxima bei denjenigen Energien, die eine hohe Zustandsdichte von Phononenpaaren mit verschwindender Quasiimpulssumme aufweisen. Dies ist auf die k -Erhaltung bei der Wechselwirkung zwischen Photonen und beliebigen Elementaranregungen eines Kristalls zurückzuführen. Im Allgemeinen treten die hohen Zustandsdichten im k -Raum an Symmetriepunkten am Rand der ersten Brillouinzone

auf, wo die Phononendispersionskurven horizontal verlaufen. Durch die Brechung der Translationssymmetrie aufgrund von Dotierung wird die k -Erhaltung aufgeweicht [Teicher1984, Wagner1988]. In Abb. 6.1 wird am Beispiel von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ die Veränderung der Ramanspektren mit zunehmendem x gezeigt. Eine detaillierte Zuordnung der Signale, insbesondere derjenigen, die von Streuung zweiter Ordnung herrühren, wird von Trommer und Cardona gegeben [Trommer1977] und soll hier nicht näher diskutiert werden. Die in Abb. 6.1 gezeigten Messungen wurden vom Autor der vorliegenden Arbeit im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt. Neben der Entwicklung einer lokalisierten N-Mode, die in Unterabschnitt 6.1.2 behandelt wird, zeigt sich mit wachsender N-Konzentration x eine rasch fortschreitende Verbreiterung der Ramansignale zweiter Ordnung, die hauptsächlich im Bereich zwischen 500 und 600 cm^{-1} auftreten [Prokofyeva1998]. Man beobachtet ein deutliches Zerfließen der scharfen 2-Phononen-Maxima bereits um $x = 1\%$, was ein Hinweis auf den ausgeprägten Störstellencharakter des N-Atoms in GaAs ist. Die Ramansignale erster Ordnung zeigen dagegen nur geringe Veränderungen bei der Vergrößerung von x . Neben einer leichten Verbreiterung des LO-Phonons, ist eine schwache Rotverschiebung desselben erkennbar. Die geringe Frequenzverschiebung der ausgedehnten Gitterschwingungen selbst bei hohem N-Gehalt von $x = 8,5\%$ ist ein Indiz für die starke Lokalisierung der Gitterstörung durch N. Da die LO-Phononenfrequenz hauptsächlich durch die Ga-As-Bindung bestimmt ist und die Ga-N-Bindung eine eigene, lokalisierte Schwingung ausführt, kommt es kaum zu einer gegenseitigen Beeinflussung zwischen Wirts- und Störstellenmoden. Ebenso wird auch das in der benutzten Rückstreugeometrie verbotene TO-Phonon wenig durch den Einbau von N verschoben. Während es im binären GaAs nur aufgrund des endlichen Öffnungswinkels der Objektivlinse des verwendeten Mikroskops detektierbar ist, steigt seine Intensität durch N-Einbau zusätzlich an, was ein weiterer Hinweis auf die induzierte Unordnung ist.

Auch von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ wurden entsprechende Ramanspektren im Spektralbereich der 1- und 2-Phononenstreuung aufgenommen, um analoge Effekte wie in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ zu beobachten. Mit der hier zur Verfügung stehenden Anregungswellenlänge von 514,5 nm war dies jedoch nur schlecht möglich. Bei dieser Wellenlänge besitzt $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ eine hohe Transparenz, insbesondere bei den vergleichsweise geringen Dicken (0,5 μm bis 1 μm) der untersuchten epitaktischen Schichten relativ zu den Substraten.

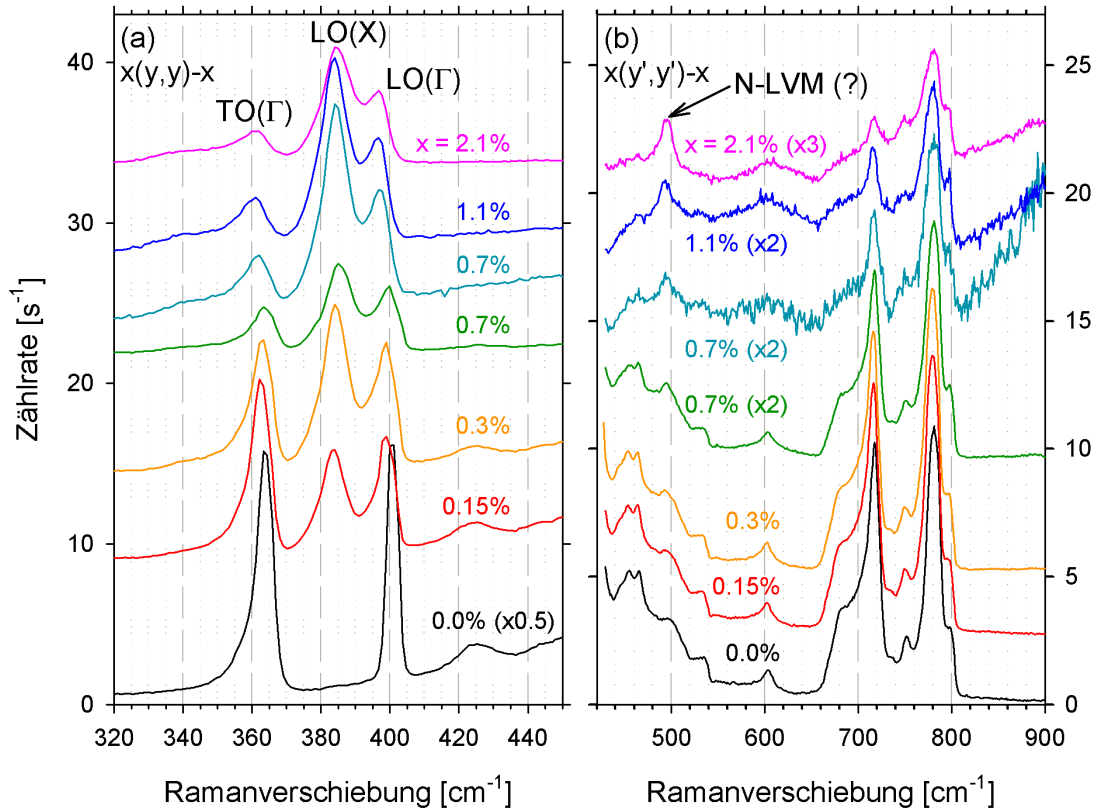


Abbildung 6.2: Zimmertemperatur-Ramanspektren einer Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit $0\% \leq x \leq 2,1\%$ im Frequenzbereich der GaP-artigen Phononen (a) und der lokalisierten N-Schwingungen (b). Es wurde 514,5 nm-Laseranregung in den angegebenen Streugeometrien benutzt. Zur Verbesserung der Erkennbarkeit wurden die angegebenen Skalierungsfaktoren verwendet.

Dies wird in Kapitel 7 durch die dort gezeigten elektromodulierten Transmissionsmessungen an entsprechenden Proben indirekt verdeutlicht, die bei starker Absorption in diesem Spektralbereich nicht möglich gewesen wären. Somit stammt der größere Teil der detektierten Ramanstreuung aus dem um drei Größenordnungen dickeren GaP-Substrat, und zeigt somit keine dotierungsabhängige Variation im Bereich der Wirtsphononen. Hinzu kommt bei einigen der Proben eine intensive Photolumineszenz bereits bei Zimmertemperatur, welche die Ramansignale überlagert. Durch die Wahl spezieller Streugeometrien ist jedoch im Bereich der Ramanstreuung erster Ordnung von den Wirtsphononen ein deutliches Merkmal der N-dotierten Schichten erkennbar. In Abb. 6.2a sind Ramanspektren der Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten dargestellt, welche in der Streugeometrie $x(y,y)\bar{x}$ im Bereich der Wirtsphononen aufgenommen wurden. In dieser Konfiguration ist neben der in

Rückstreugeometrie von der (100)-Oberfläche stets verbotenen $\text{TO}(\Gamma)$ -Streuung auch die Streuung vom $\text{LO}(\Gamma)$ -Phonon verboten. Die Signale beider Phononen sind zwar aufgrund des endlichen Öffnungswinkels des verwendeten Objektivs am Ramanmikroskop noch detektierbar, aber gegenüber den Geometrien mit erlaubter Streuung um etwa drei Größenordnungen unterdrückt. Man erkennt für die N-haltigen Schichten bereits bei kleiner N-Konzentration $x = 0,15\%$ einen deutlichen Peak zwischen dem $\text{TO}(\Gamma)$ - und $\text{LO}(\Gamma)$ -Peak, der für binäres GaP ($x = 0\%$) nicht vorhanden ist. Dieses Merkmal, das auch in Ramanstreuung des Legierungshalbleiters $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ in Erscheinung tritt [Schmeltzer1980, Buyanova2001], wurde dem $\text{LO}(\text{X})$ -Phonon vom Rand der Brillouinzone zugeordnet, das durch Legierungsunordnung Raman-aktiv wird. Buyanova *et al.* fanden bei Anregung mit UV-Licht (325 nm), wo die Eindringtiefe des Lichts wesentlich geringer als bei 514,5 nm und keine störende PL vorhanden ist, eine leichte Rotverschiebung des $\text{LO}(\Gamma)$ -Phonons sowie eine erhebliche Unterdrückung der Peaks im 2-Phononen-Spektrum, ähnlich wie in GaAs. In zusätzlich an der Justus-Liebig-Universität Gießen aufgenommenen Ramanspektren der hier untersuchten Proben mit 325 nm-Anregung (hier nicht gezeigt) wurde dagegen keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit der Phononenfrequenz beobachtet. Dies könnte damit zusammenhängen, daß aufgrund der relativ dicken epitaktischen Schichten eine deutliche Relaxation eintritt, die zu einem Abbau tensiler Verspannung führt und somit einer Rotverschiebung entgegen wirkt.

Recht deutliche Veränderungen durch den N-Einbau werden wiederum im Ramanspektrum von GaSb beobachtet. Die Ramanspektren einer Serie von $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$ -Schichten auf GaAs-Substraten und einer binären GaSb-Probe auf GaSb-Substrat sind in Abb. 6.3 gezeigt. Hier kommt es zu einer erheblichen Abschwächung sowie zu einer schwachen Blauverschiebung des $\text{LO}(\Gamma)$ -Signals mit zunehmendem N-Einbau. Zumindest die Abwesenheit der in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ beobachteten Rotverschiebung kann teilweise mit der Tatsache erklärt werden, daß die mit 2 μm recht dicken Schichten auf dem GaAs-Substrat keinesfalls gitterangepaßt aufgewachsen sein können, sondern vielmehr komplett relaxiert sein dürften. Im Gegensatz zu den wenigstens partiell verspannten Schichten der $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ - und $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Probenserien, liegt in der $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$ -Serie also höchst wahrscheinlich keine mit x wachsende tensile Verspannung vor, die zu einer Verringerung der Phononenfrequenzen führen würde. Die Intensität des LO-Peaks ist bereits bei $x = 0,5\%$ massiv reduziert und wird bei wachsendem x weiter geschwächt. Die ausgeprägten Merkmale der 2-Phononen-

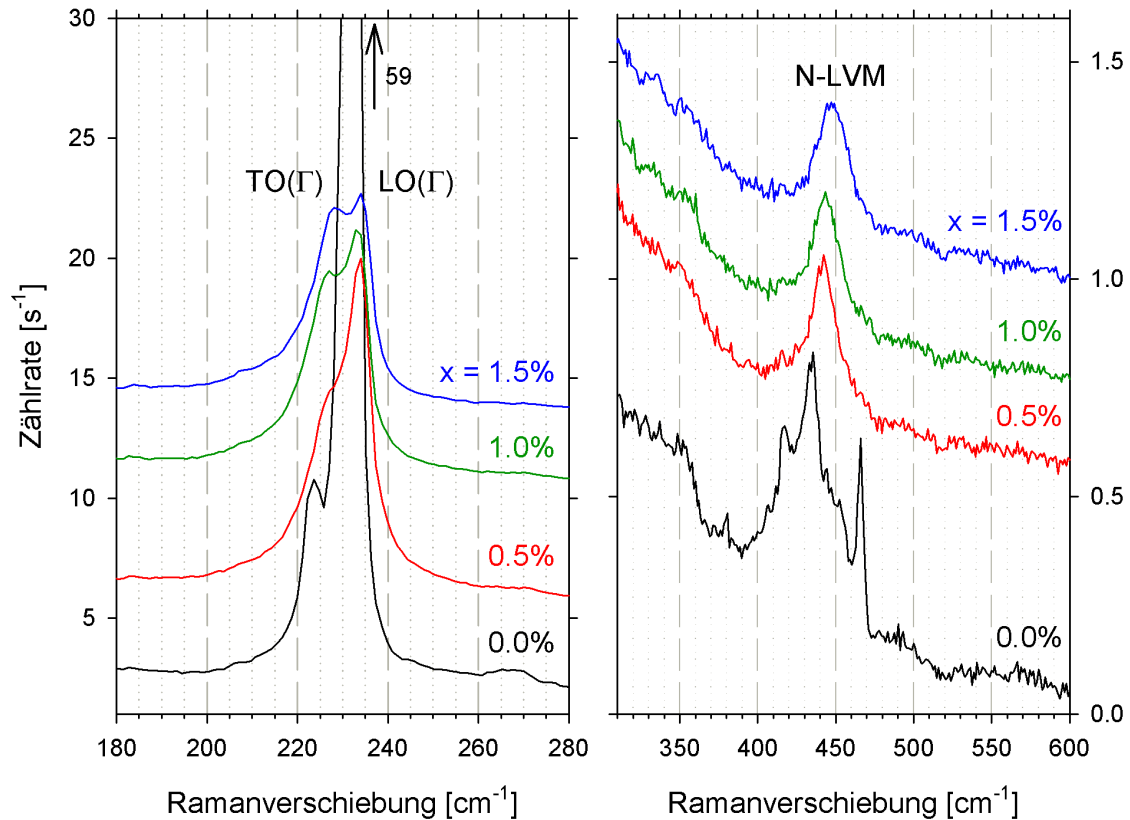


Abbildung 6.3: Zimmertemperatur-Ramanspektren einer Serie von $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$ -Schichten mit $0\% \leq x \leq 1,5\%$ im Frequenzbereich der Streuung erster Ordnung der GaAs-artigen Phononen (links) und der lokalisierten N-Schwingungen sowie der 2-Phononen-Streuung (rechts). Es wurde 514,5 nm-Laseranregung in unpolarisierter Rückstreugeometrie benutzt.

Ramanstreuung im Spektrum von GaSb [Klein1976] sind im ternären Material ebenso bereits bei $x = 0,5\%$ weitgehend unterdrückt. Der Peak bei etwa 440 cm^{-1} wird hier als lokalisierte Schwingungsmode der N-Atome interpretiert, wie in Unterabschnitt 6.1.2 ausführlich diskutiert wird. Insgesamt scheint der Einfluß von N auf die ausgedehnten Gitterphononen in GaSb also größer als in GaP und GaAs zu sein. Es kann hier nicht entschieden werden, ob dies tatsächlich auf den ausgeprägten Größenunterschied der beiden Gruppe-V-Atomsorten, N und Sb, zurückzuführen ist und somit eine intrinsische Eigenschaft des Materials $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$ darstellt. Eine direkte Vergleichbarkeit zwischen der N-haltigen Serie und der binären Referenzprobe ist hier nämlich nicht gegeben, da ternäre Schichten und binäre Vergleichsprobe auf unterschiedlichen Substraten abgeschieden sind und somit deutliche Unterschiede im Kristallwachstum vorliegen, die Einfluß auf die kristalline Ordnung haben könnten.

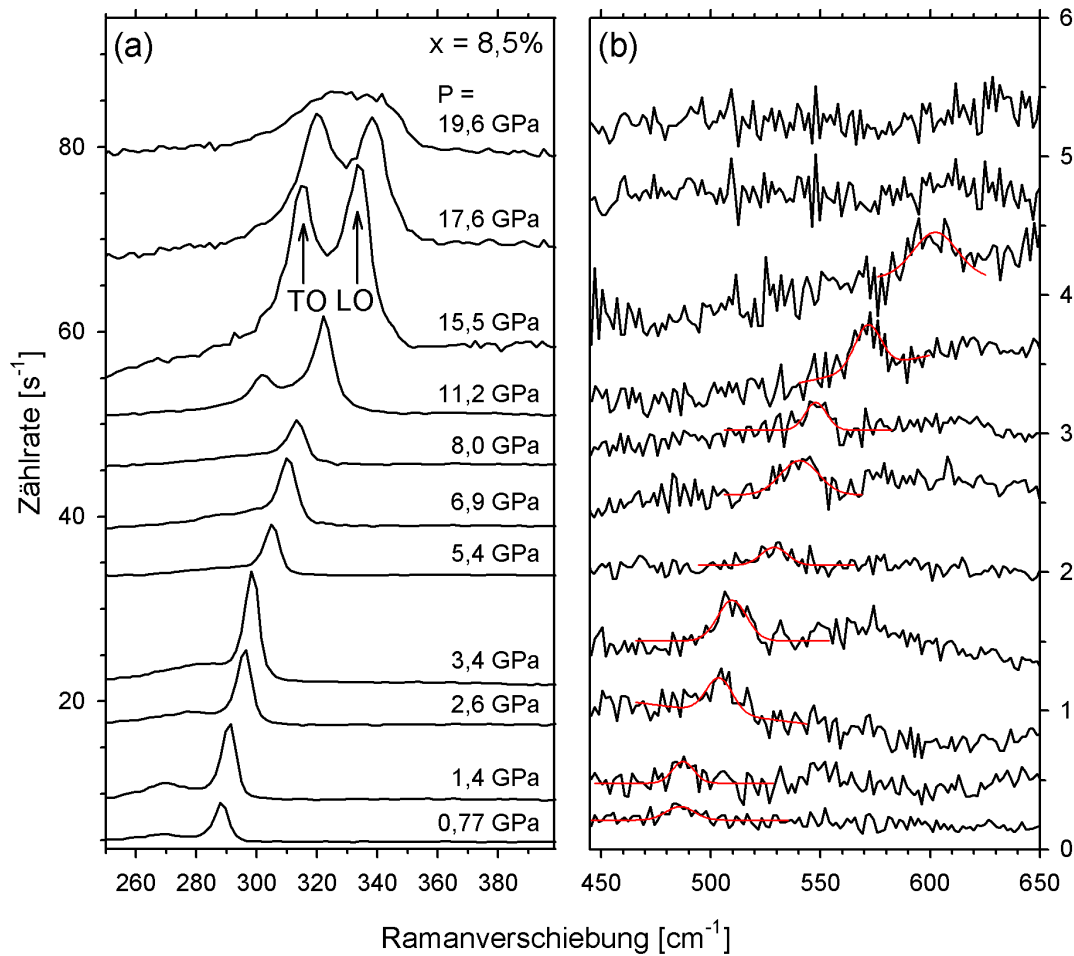


Abbildung 6.4: Zimmertemperatur-Ramanspektren einer $\text{GaN}_{0.085}\text{As}_{0.915}$ -Schicht unter ansteigendem hydrostatischem Druck P im Frequenzbereich der GaAs-artigen Phononen (a) und der lokalisierten N-Schwingungen (b). Es wurde 514,5 nm-Laseranregung benutzt. Zur Verbesserung der Erkennbarkeit wurden in (b) die Signale der Lokalmodes durch Anpassung von Gauß-Kurven (rot) hervorgehoben.

Weitere Einblicke in die Einflüsse der N-Dotierung auf die Wirtsgitter in Ga-V-Halbleitern wurden durch Ramanspektroskopie unter variablem hydrostatischem Druck gewonnen. Messungen dieser Art wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Dr. Matthew P. Halsall an der University of Manchester durchgeführt. Dabei fand der in Kapitel 3 beschriebene Meßaufbau mit einer Diamantstempelzelle Verwendung.

Die Druckabhängigkeit der Ramanspektren einer $\text{GaN}_{0.085}\text{As}_{0.915}$ -Schicht wurde bereits in der Diplomarbeitsphase des Autors der vorliegenden Arbeit untersucht. Die bei ansteigendem Druck bis 19,6 GPa aufgenommene Serie von Spektren im Frequenzbereich der GaAs-artigen Gitterschwingungen ist in Abb. 6.4a dargestellt.

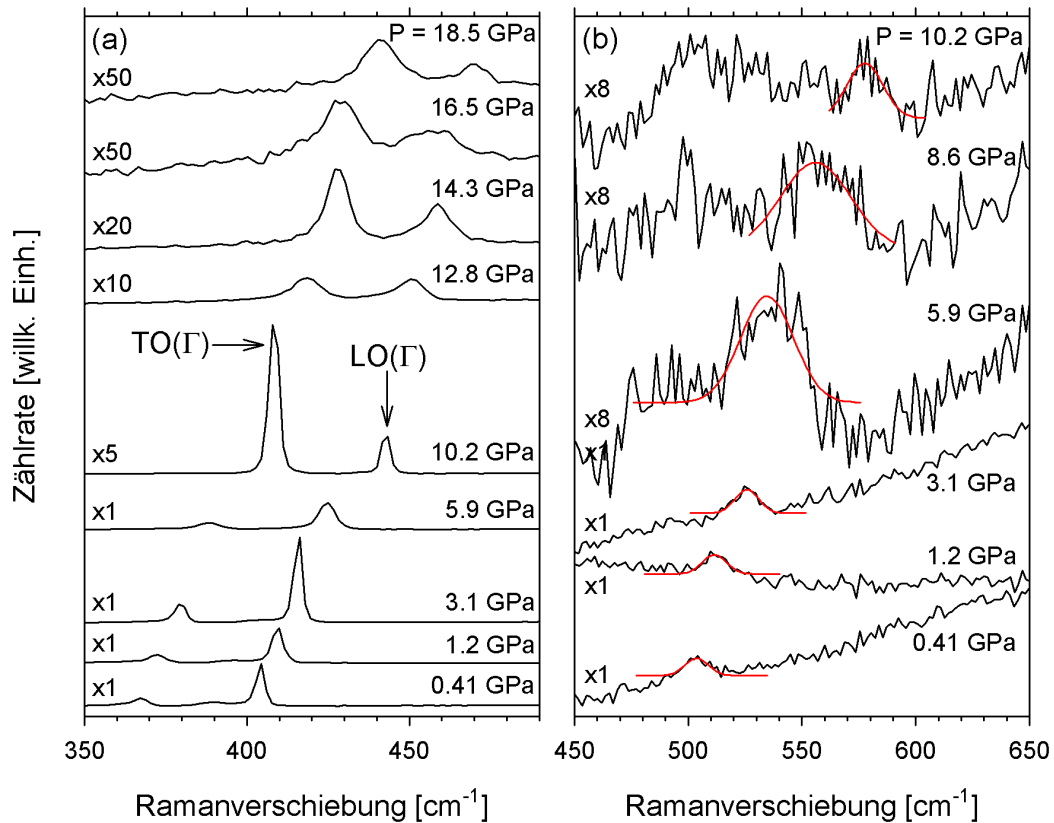


Abbildung 6.5: Zimmertemperatur-Ramanspektren einer $\text{GaN}_{0.021}\text{P}_{0.979}$ -Schicht unter ansteigendem hydrostatischem Druck P im Frequenzbereich der GaP-artigen Phononen (a) und der lokalisierten N-Schwingungen (b). Es wurde 514,5 nm-Laseranregung benutzt. Zur Verbesserung der Erkennbarkeit wurden in (b) die Signale der Lokalmode durch Anpassung von Gauß-Kurven (rot) hervorgehoben.

Eine in analoger Weise gewonnene Serie von Spektren einer $\text{GaN}_{0.021}\text{P}_{0.979}$ -Schicht mit einem Maximaldruck von 18,5 GPa wird in Abb. 6.5a gezeigt. In beiden Legierungshalbleitern beobachtet man eine monotone Blauverschiebung der LO- und TO-Phononen mit wachsendem hydrostatischem Druck. Dies resultiert aus der Anharmonizität der Bindungspotentiale und entspricht dem üblichen Verhalten in Kristallen, solange es während der Druckvariation nicht zu einem strukturellen Phasenübergang kommt. Man kann sich die Elementarzelle des schwingenden Kristalls dabei vereinfacht als einen Federoszillator vorstellen, dessen Richtgröße sich durch die vom äußeren Druck hervorgerufene Vorspannung vergrößert. Aus den Serien beider Proben wurden durch Anpassung von Standardlinienformen die Phononenfrequenzen bestimmt. Es wurden jeweils nicht nur die in Abb. 6.4 und 6.5 gezeigten Serien auf

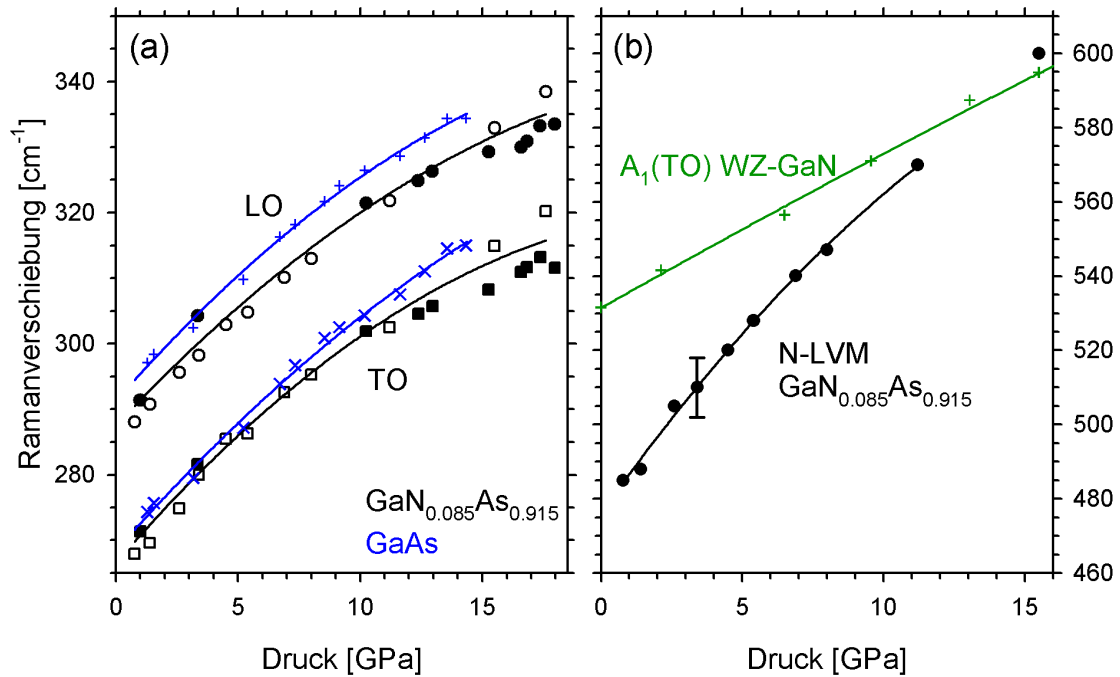


Abbildung 6.6: Druckabhängigkeit der Modenfrequenzen in $\text{GaN}_{0,085}\text{As}_{0,915}$ (schwarz). (a) GaAs-artige LO- und TO-Phononen. Offene und geschlossene Symbole wurden aus zwei unabhängigen Meßserien gewonnen. Zum Vergleich sind experimentelle Ergebnisse für GaAs gezeigt (blau). (b) Lokalmode der N-Atome. Hier ist ein exemplarischer Fehlerbalken angegeben. Als Beispiel für eine GaN-Mode ist außerdem die Druckabhängigkeit der $A_1(\text{TO})$ -Schwingung der Wurzit-Modifikation gezeigt. Durchgezogene Linien stellen jeweils eine quadratische Ausgleichskurve zu den Datenpunkten dar. In der Anpassung für die Lokalmode wurde der Punkt bei 15,5 GPa vernachlässigt.

diese Weise ausgewertet, sondern zusätzlich weitere Meßserien, die an beiden Proben zur Kontrolle der Meßergebnisse durchgeführt worden waren. Abb. 6.6a stellt die so bestimmten Phononenfrequenzen für die $\text{GaN}_{0,085}\text{As}_{0,915}$ -Schicht in Abhängigkeit vom Druck zusammen. Zum Vergleich sind die in einer analog durchgeführten Meßserie ermittelten Werte für binäres GaAs aufgetragen. Die Druckabhängigkeiten der Phononenfrequenzen für die $\text{GaN}_{0,021}\text{P}_{0,979}$ -Schicht sowie für eine GaP-Referenzprobe werden in Abb. 6.7a gezeigt. Wegen der deutlichen Abschwächung der Ramansignale oberhalb eines Druckes von 11 GPa und der daraus resultierenden Meßunsicherheit, wurden für die N-haltige Probe nur Meßpunkte bis zu diesem Druck aufgetragen.

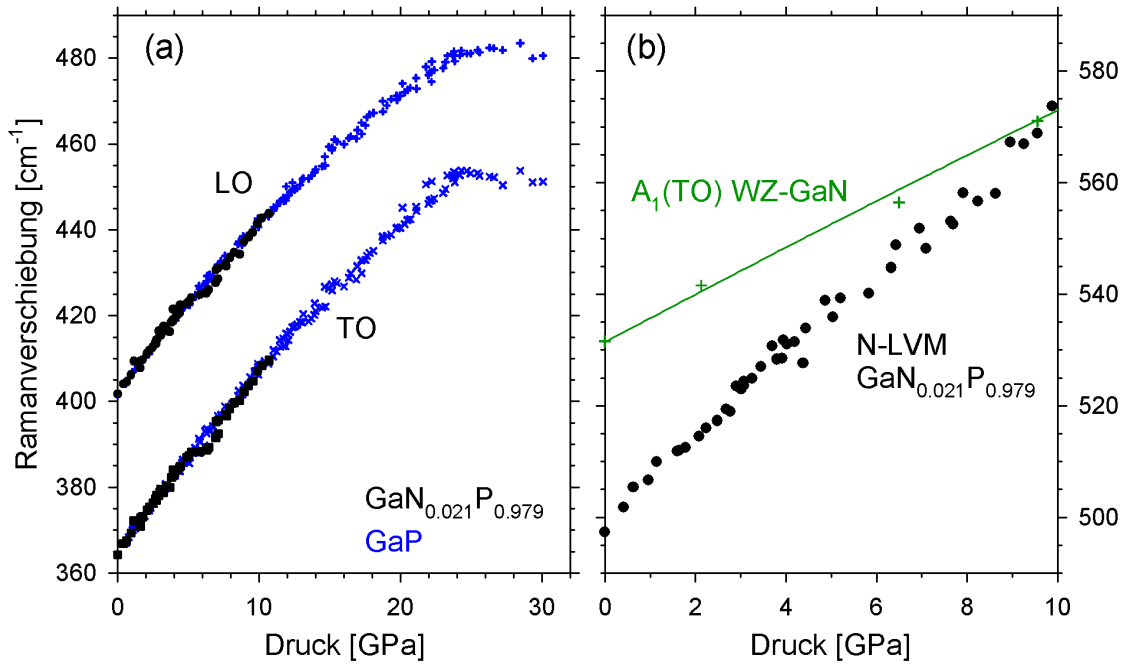


Abbildung 6.7: Druckabhängigkeit der Modenfrequenzen in GaN_{0,021}P_{0,979} (schwarz). (a) GaP-artige LO- und TO-Phononen. Zum Vergleich sind experimentelle Ergebnisse für GaP gezeigt (blau). (b) Lokalmode der N-Atome. Zur Erhaltung der Übersichtlichkeit wird die angepaßte quadratische Kurve hier nur für die zum Vergleich dargestellte A₁(TO)-Mode von Wurzit-GaN gezeigt.

Für eine quantitative Auswertung der Druckabhängigkeit der Phononenfrequenzen wurden für alle untersuchten Kristalle jeweils quadratische Funktionen der Form

$$\nu(P) = \nu_0 + \alpha \cdot P + \beta \cdot P^2 \quad (\text{Gl. 6.1})$$

an die Meßpunktserien in Abb. 6.6a und 6.7a angepaßt. Im Falle von GaP und Ga(N,P) wurde für die Anpassungen bei allen Moden der selbe Druckbereich zwischen 0 GPa und 11 GPa zu Grunde gelegt, um die Vergleichbarkeit der ermittelten Parameter von binärem und ternärem Material sicherzustellen. Für alle Moden wurde zusätzlich der Grüneisen-Parameter γ nach der Beziehung $\gamma = B_0 \cdot \alpha / \nu_0$ berechnet, worin B_0 der Kompressionsmodul ist. Für GaP und Ga(N,P) wurde $B_0 = 87,4$ GPa angenommen, was dem Literaturwert für GaP entspricht [Vurgaftman2001]. Für binäres GaAs wurde der Literaturwert $B_0 = 74,66$ GPa [McSkimin1967] verwendet. Da die Ga(N,As)-Schicht den vierfachen N-Gehalt der Ga(N,P)-Schicht aufweist und zudem der Atomgrößenunterschied zwischen N und As größer ist als derjenige zwischen N und P,

Halbleiter	Mode	ν_0 [cm ⁻¹]	α [cm ⁻¹ /GPa]	β [cm ⁻¹ /GPa ²]	γ
GaP ([Jackson2007])	LO	401,8 ± 0,29	4,52 ± 0,112	-0,055 ± 0,009	0,98
	TO	364,7 ± 0,36	4,66 ± 0,139	-0,041 ± 0,012	1,12
GaN _{0,021} P _{0,979} ([Jackson2007])	LO	403,0 ± 0,53	4,04 ± 0,227	-0,027 ± 0,021	0,88
	TO	366,0 ± 0,57	4,03 ± 0,245	-0,002 ± 0,022	0,96
	N-LVM	499,9 ± 0,98	7,48 ± 0,443	-0,027 ± 0,041	1,31
GaAs ([Günterich2005])	LO	291,2 ± 0,9	4,25 ± 0,25	-0,083 ± 0,016	1,09
	TO	268,4 ± 1,0	4,22 ± 0,30	-0,065 ± 0,019	1,17
GaN _{0,085} As _{0,915} ([Günterich2005])	LO	287,4 ± 1,0	3,97 ± 0,25	-0,072 ± 0,013	1,22
	TO	266,3 ± 1,1	4,33 ± 0,29	-0,087 ± 0,015	1,44
	N-LVM	476,1 ± 1,5	10,7 ± 0,63	-0,211 ± 0,052	1,99
ZB-GaN ([Goñi2001])	LO	743 ± 2	4,5 ± 0,2	---	1,44
	TO	553 ± 2	4,0 ± 0,2	---	1,71
W-GaN ([Halsall2004])	A1(LO)	736,8 ± 1,3	4,54 ± 0,27	-0,043 ± 0,012	1,46
	A1(TO)	531,4 ± 1,2	4,30 ± 0,29	-0,014 ± 0,014	1,92
	E1(TO)	559,3 ± 0,7	3,94 ± 0,17	-0,019 ± 0,008	1,67
	E2	566,5 ± 1,4	4,24 ± 0,29	-0,011 ± 0,013	1,77
GaN _{0,015} Sb _{0,985}	LVM	448	---	---	---

Tabelle 6.1: Druckabhängigkeiten ausgedehnter und lokalisierter Schwingungsmoden in unterschiedlichen binären und ternären Ga-V-Halbleitern.

wurde für B_0 des GaN_{0,085}As_{0,915}-Mischkristalls der mit dem Mischungsverhältnis gewichtete Mittelwert zwischen den binären Randkomponenten GaAs und Zinkblende-GaN angenommen. Dabei wurde der Literaturwert $B_0 = 237$ GPa für ZB-GaN benutzt [Ueno1994]. Alle resultierenden Parameter für die ternären Materialien Ga(N,P) und Ga(N,As), sowie für die zugehörigen binären Randkomponenten GaAs, GaP, ZB-GaN und Wurzit-GaN können in Tabelle 6.1 abgelesen werden. Die dort ebenfalls angegebenen Standardabweichungen der Parameter stellen lediglich die Unsicherheiten der Kurvenanpassungen gemäß Gl. 6.1 aus den Meßpunkten in Abb. 6.6 und 6.7 dar. Sie ignorieren dabei aber die Tatsache, daß Letztere ihrerseits experimentelle Fehler durch die Druck- und Frequenzbestimmung aufweisen. Auf den ersten Blick scheinen die linearen Parameter $\alpha(\text{LO})$ und $\alpha(\text{TO})$ in Ga(N,P) deutlich kleiner zu sein als in GaP. Bei Betrachtung der Meßpunkte von Ga(N,P) in Abb. 6.7 zeigt sich jedoch im Druckbereich zwischen 5 GPa und 7 GPa eine Unregelmäßigkeit, die vermutlich auf ungenaue Druckbestimmung durch räumlich variierenden Druck in der Zelle zurückzuführen ist. Zusätzliche Unsicherheiten in der Bestimmung der

Grüneisenparameter γ sind durch den nicht bekannten Einfluß der N-Dotierung auf den Kompressionsmodul B_0 zu erwarten. Insgesamt bestehen bezüglich der druckabhängigen Verschiebung der Gitterphononen im Rahmen dieser Ungenauigkeiten keine signifikanten Unterschiede zwischen den ternären und den jeweils zugehörigen binären Kristallen.

Neben Einblicken in die elastischen Eigenschaften der Kristalle erlaubt die druckabhängige Ramanspektroskopie auch Rückschlüsse auf druckinduzierte strukturelle Phasenübergänge. Letztere können an einem Verschwinden der Ramansignale der ursprünglichen Modifikation und gegebenenfalls dem Erscheinen neuer Signale erkannt werden. Eventuell tritt auch eine Aufweichung der Moden auf, so daß sich deren Blauverschiebung mit wachsendem Druck in der Nähe des Phasenübergangsdruckes signifikant verringert. In Abb. 6.4 ist für Ga(N,As) bei $P = 19,6$ GPa deutlich ein Zerfließen der LO- und TO-Phononensignale der Zinkblende-Phase erkennbar, die bei diesem Druck nicht mehr aufgelöst werden können. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheit stimmt dies gut mit dem Druck $P = 17,4$ GPa überein, bei dem bereits Venkateswaran *et al.* durch Ramanspektroskopie den strukturellen Phasenübergang von binärem GaAs bestätigten [Venkateswaran1991]. Die sich dabei bildende Hochdruckphase von GaAs war durch Weir *et al.* mit Hilfe energiedispersiver Röntgenstreuung (EDX) als orthorhombische Pmm2-Struktur identifiziert worden [Weir1989]. Da in den hier gezeigten Spektren bei Drücken oberhalb des Phasenüberganges keine neuen Ramanmoden beobachtet werden, kann hier über die Natur der Hochdruckphase im ternären Ga(N,As) keine Information gewonnen werden. Die Abwesenheit jeglicher Ramanmoden in der Hochdruckphase von Ga(N,As) entspricht den Beobachtungen für binäres GaAs. Für GaP wird von einem Phasenübergang in eine β -Zinn-Phase bei etwa $P = 21,5$ GPa berichtet [Baublitz1982], die durch Nelmes *et al.* als orthorhombische Cmc₂m-Struktur uminterpretiert wurde [Nelmes1997]. In der Druckabhängigkeit der Ramansignale des binären GaP, die erstmals im Rahmen dieser Arbeit bis zum Phasenübergang untersucht wurde, findet man eine Aufweichung der Moden bei dem von Baublitz *et al.* angegebenen Übergangsdruck. Leider konnten die Ramansignale von Ga(N,P) nicht bis zu solch hohen Drücken beobachtet werden, da sie oberhalb von $P = 20$ GPa sehr schwach wurden und im Hintergrundrauschen untergingen. Dies deutet sich anhand der angegebenen Skalierungsfaktoren der Spektren bereits oberhalb von $P = 10$ GPa an.

Die Intensitäten der Phononen-Ramansignale zeigen in Ga(N,P) wie in Ga(N,As) insgesamt eine unregelmäßige Variation mit dem Druck. Bezüglich der Schwankungen des Intensitätsverhältnisses zwischen LO- und TO-Signal ist zu bemerken, daß es aufgrund der für Messungen dieser Art verwendeten, fast mikroskopisch kleinen Probensplitter nahezu unmöglich ist, eine definierte Streugeometrie einzustellen. Des weiteren kommt es manchmal während der Druckerhöhung, bei der sich der Probenraum verformt, zu einer Änderung der Probenorientierung, so daß man keineswegs von einer über die gesamte Meßserie konstanten Streugeometrie ausgehen kann. Auch die absoluten Signalintensitäten variieren dadurch, weil ein besonders effizientes Einsammeln des Raman-Streulichts durch die Objektivlinse nur bei paralleler Ausrichtung zwischen der Oberflächennormale und der optischen Achse möglich ist. Unabhängig davon, werden bei hohen Drücken nahe dem Phasenübergang die Raman-Auswahlregeln aufgeweicht. Außerdem wird die Streuintensität durch Resonanzen zwischen dem anregenden Licht und den elektronischen Übergängen in der Bandstruktur des untersuchten Kristalls beeinflusst. Wegen der Druckabhängigkeit der elektronischen Niveaus können daher selbst bei konstanter Streugeometrie und fern jeglicher Phasenübergänge die Streuquerschnitte massiven druckabhängigen Veränderungen unterworfen sein. Eine Quantifizierung dieser Effekte ist verständlicherweise unmöglich. Dennoch muß im Falle von Ga(N,As) der deutliche Intensitätsanstieg des LO-Streusignals als unabhängig von den Unwägbarkeiten bezüglich der Streugeometrie angesehen werden, zumal es bei der in Abb. 6.4 gezeigten Serie zufällig gelungen war, eine weitgehend konstante Rückstreugeometrie bezüglich der (100)-Oberfläche einzustellen und aufrecht zu erhalten. Eine detaillierte Analyse der Resonanzbedingungen ist unglücklicherweise problematisch, da von der untersuchten Probe weder ihre fundamentale Bandlücke („ E_g “, siehe Kapitel 7) noch deren Druckkoeffizient bekannt sind. Andere optische Meßverfahren als Mikro-Ramanspektroskopie waren an dieser Schicht aufgrund der durch Relaxation hervorgerufenen brüchigen Oberflächenstruktur nicht durchführbar. Empirische Formeln, wie diejenige des in Kapitel 7 diskutierten Zweiniveau-Abstoßungsmodells, sind nur für $x < 3\%$ gültig. Für binäres GaAs wurde die Maximalintensität der Ramanstreuung, die durch Resonanz zwischen der Bandlücke und dem Anregungslicht der Wellenlänge 514,5 nm zustande kommt, bei etwa $P = 10$ GPa gefunden [Besson1991]. In den hier gezeigten Spektren (Abb. 6.4a) beobachtet man das entsprechende resonante Verhalten für GaN_{0,085}As_{0,915} um $P = 15$ GPa. Dabei ist jedoch

zu beachten, daß bei diesem Druck eventuell bereits der einsetzende Phasenübergang die Streuintensität mindert, bevor die eigentliche Resonanz erreicht werden kann. Die festgestellte Verschiebung der Resonanz zu höherem Druck relativ zu GaAs befindet sich in qualitativer Übereinstimmung mit den Tatsachen, daß die Bandlücke, die schon in GaAs weit niederenergetischer liegt als das Anregungslicht, in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ mit wachsendem x rotverschiebt und sich zudem die Rate ihrer druckinduzierten Blauverschiebung verringert [Klar2000]. Vor dem Verschwinden der Phononensignale in Abb. 6.4a gewinnt oberhalb von $P = 10$ GPa die TO-Streuung relativ zur LO-Streuung erheblich an Intensität. Dieses Resultat ähnelt dem von Venkateswaran *et al.* für GaAs gefundenen Verhalten. Die relative Zunahme der TO-Streuintensität in GaAs wurde durch Reflexion an der Probenrückseite erklärt, welche stattfinden kann, sobald die Bandlückenenergie die Anregungsenergie überschreitet und die Probe somit im untersuchten Spektralbereich transparent wird. Da auf diese Weise auch ein Teil des in Vorwärtsrichtung gestreuten und an der Probenrückseite reflektierten Lichts durch die Optik eingesammelt werden kann, liegt dann kein striktes Verbot der TO-Streuung mehr vor. Da jedoch der Anstieg der TO-Intensität in $\text{GaN}_{0,085}\text{As}_{0,915}$ trotz seiner niedrigeren Bandlückenenergie ungefähr bei dem selben Druck stattfindet wie in GaAs, erscheint die Interpretation plausibler, nach der vorwiegend die Aufhebung der Raman-Auswahlregeln aufgrund des einsetzenden Phasenüberganges für die Verstärkung des TO-Signals verantwortlich ist. Selbstverständlich können aber beide Effekte zu dem beobachteten Verhalten beitragen.

Bei der $\text{GaN}_{0,021}\text{P}_{0,979}$ -Schicht beobachtet man in Abb. 6.5 von etwa $P = 10$ GPa an ebenfalls eine relative Verstärkung des TO-Signals. Diese dürfte hier jedoch kaum durch druckinduzierte Unordnung des Kristallgitters verursacht sein, da der Phasenübergang in GaP, wie oben erwähnt, erst bei $P \approx 25$ GPa stattfindet. Andererseits scheint hier, aufgrund der Lage der Übergänge innerhalb der Bandstruktur die Rückseitenreflexion ebenfalls keine Rolle spielen zu können. Die fundamentale (indirekte) Bandlücke $E_g = 2,26$ eV von GaP liegt bei $P = 0$ und Zimmertemperatur leicht unterhalb der verwendeten Anregungsenergie (2,41 eV). Da die indirekte Bandlücke einen negativen Druckkoeffizienten von $\partial E_g / \partial P = -12$ meV/GPa aufweist [Zallen1964], kann E_g die Anregungsenergie bei Druckerhöhung nicht kreuzen und der Kristall somit nicht transparenter für das Laserlicht werden. Aufgrund der energetischen Nähe von Anregung und Bandlücke, stellt sich unter Normalbedingungen eine nahezu resonante Ramanstreuung ein, was sich auch in einer insgesamt wesentlich intensiveren

Ramanstreuung von GaP gegenüber GaAs und GaSb bei Anregung mit 514,5 nm-Laserlicht bemerkbar macht. Bei Druckerhöhung werden Anregungsenergie und E_g zunehmend gegeneinander verstimmt und so die Resonanz geschwächt. Daraus erklärt sich vermutlich großenteils die an den Skalierungsfaktoren in Abb. 6.5a erkennbare starke Verringerung der Ramanintensität oberhalb von $P = 10$ GPa.

Zusammenfassend wurde in diesem Unterabschnitt gezeigt, daß der Einbau von N-Atomen in GaP, GaAs und GaSb im Prozentbereich zwar die kristalline Ordnung deutlich stört, die Frequenzen der ausgedehnten Gitterschwingungen der Wirtskristalle bei $k = 0$ und deren Druckabhängigkeiten jedoch kaum verändert. Außerdem gibt es in den hier durchgeführten Experimenten keine Hinweise auf eine signifikante Beeinflussung des Phasenübergangsverhaltens. Druckabhängige Ramanstreuung wurde an Ga(N,Sb) bisher nicht untersucht.

6.1.2 Die lokale Umgebung der Stickstoffatome

Um Erkenntnisse über die unmittelbare Umgebung substitutioneller N-Atome in Ga-V-Halbleitern zu gewinnen, wurden unterschiedliche Meßverfahren angewendet, die teils für statische Gittereigenschaften und teils für die Gitterdynamik empfindlich sind.

Ein geeignetes Verfahren zur Untersuchung der lokalen Umgebung einer bestimmten Atomsorte in einer Verbindung ist die Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie (XAFS-Spektroskopie). Grundlegendes zu dieser Technik kann in Kapitel 3 nachgelesen werden. Bisherige Arbeiten zur XAFS-Spektroskopie im kantenfernen Energiebereich (EXAFS) an verdünnt N-haltigen III-V-Verbindungen beschränkten sich auf das quaternäre (Ga,In)(N,As). Dort wurde jedoch nicht die nähere Umgebung der N-Atome, sondern diejenige der In-Atome untersucht, indem man die Feinstruktur der In-K-Kante auswertete. In diesen Experimenten wurde die aus optischen Experimenten geschlossene Tendenz der N-Atome, In-reiche Umgebungen aufzubauen, bestätigt [Ciatto2003] (siehe dazu auch Unterabschnitt 6.2.2). Studien der N-K-Kante im ternären Ga(N,As) beschäftigten sich bisher ausschließlich mit dem kantennahen Spektralbereich (NEXAFS-Region), der Rückschlüsse auf die bevorzugte Bildung von nahen NN-Paaren ermöglichte [Gupta2005]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals auch EXAFS-Spektroskopie auf der N-K-Kante an III-V-Halbleitern durchgeführt, um Informationen über die Abstände der die N-Störstellen umgebenden Atome zu erhalten. Es soll hier nicht nur auf die quantitativen Ergebnisse bezüglich der lokalen Struktur,

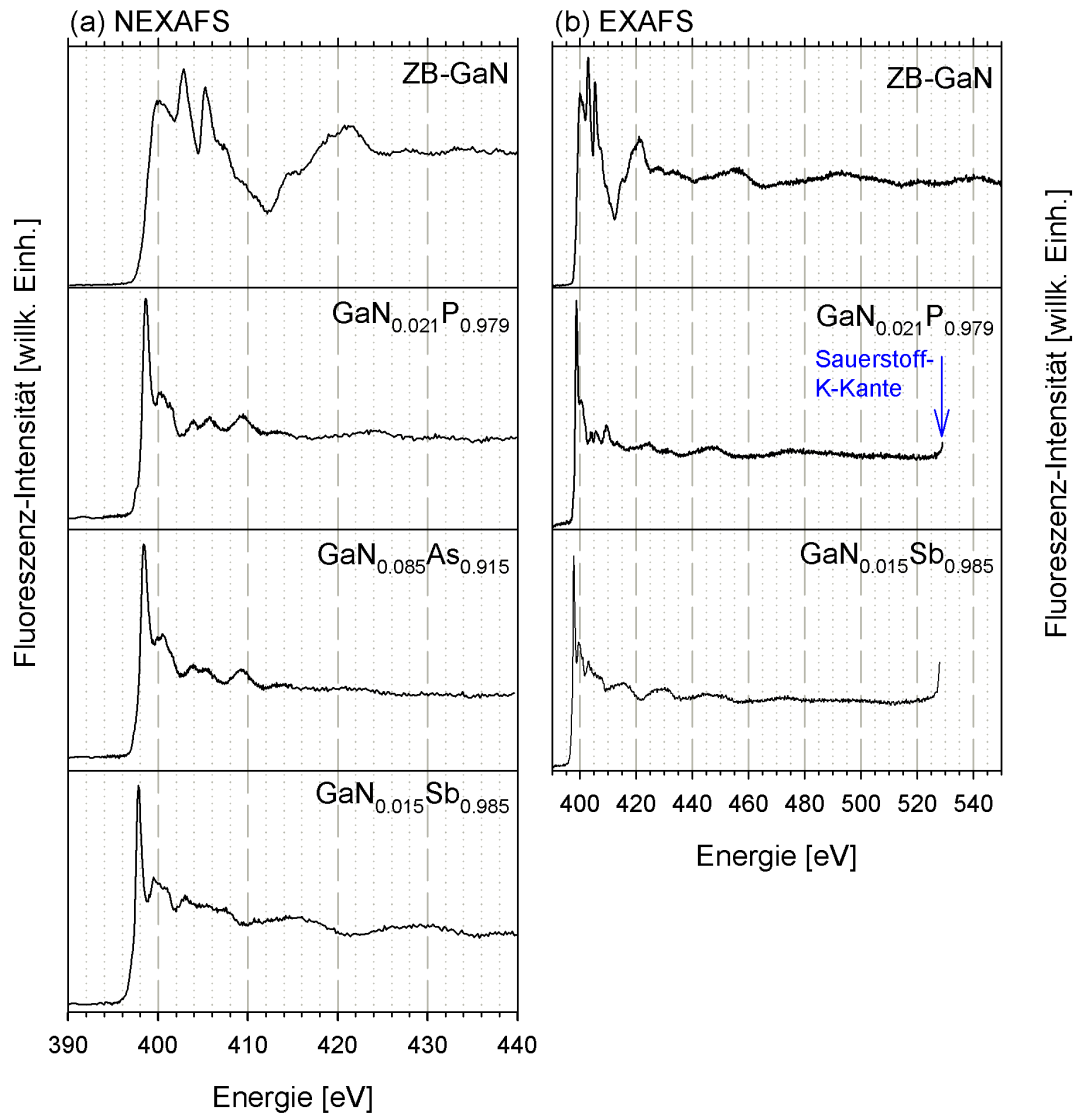


Abbildung 6.8: Röntgenabsorptionsspektren unterschiedlicher verdünnt-stickstoffhaltiger III-V-Halbleiter, aufgenommen im Fluoreszenzmodus bei Zimmertemperatur im kantennahen Bereich (a) und im ausgedehnten Bereich (b).

sondern auch auf die dabei gewonnenen experimentellen Erfahrungen eingegangen werden. Untersucht wurden epitaktische Schichten aus den bereits im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten $\text{GaN}_x\text{V}_{1-x}$ -Serien ($V = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) mit den größten verfügbaren N-Gehalten, nämlich $\text{GaN}_{0.021}\text{P}_{0.979}$, $\text{GaN}_{0.085}\text{As}_{0.915}$ und $\text{GaN}_{0.015}\text{Sb}_{0.985}$ sowie eine GaN-Referenzprobe in Zinkblende-Struktur. Da es kaum Erfahrungen mit dieser Meßmethode im gewählten Spektralbereich gab, wurden die großen Konzentrationen gewählt, um die Amplitude der EXAFS-Oszillationen, die im allgemeinen gering im Vergleich zur Gesamtabsorption ist, zu maximieren. Die Experimente wurden am

Strahlrohr UE52-PGM des Elektronenspeicherrings BESSY-II in Berlin durchgeführt. Neben dem kantenfernen Energiebereich wurde auch hier der kantennahe Bereich des Röntgenabsorptionsspektrums vermessen, da dies in bisherigen Arbeiten noch nicht an Ga(N,P) und Ga(N,Sb) durchgeführt worden war. Beide Bereiche wurden dabei mit unterschiedlichen spektralen Auflösungen gemessen, um die beschränkte zur Verfügung stehende Strahlzeit möglichst gut auszunutzen. Die auf den Photonenfluß normierten NEXAFS-Spektren der Probenserie sind in Abb. 6.8a dargestellt. Bei Vergrößerung des Atomradius bzw. der Atommasse der Gruppe-V-Atomsorte in der Reihenfolge GaN - Ga(N,P) - Ga(N,As) - Ga(N,Sb) zeigt sich ein deutlicher Trend in den Spektren. Man beobachtet einerseits eine signifikante Rotverschiebung des scharfen Anstiegs an der Absorptionskante und andererseits Unterschiede in den Strukturen bei höheren Energien. Dabei hat das GaN-Spektrum nur geringe Ähnlichkeit mit den Spektren der verdünnt-stickstoffhaltigen Kristalle, die ihrerseits untereinander lediglich geringe Unterschiede aufweisen. Die Spektren von GaN und Ga(N,As) stimmen recht genau mit den von Gupta *et al.* analysierten überein [Gupta2005]. Die Analyse von NEXAFS-Spektren erfordert komplexe theoretische Modelle zur Anpassung, was den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Daher sollen die Auswertungen hier auf die EXAFS-Spektren beschränkt werden, die für die Probenserie in Abb. 6.8b dargestellt sind und die auf relativ direkte Weise Rückschlüsse auf die Abstände der das N-Atom umgebenden Atome zulassen. Das Spektrum der Ga(N,As)-Schicht mit einem N-Gehalt von 8,5% zeigt im Gegensatz zu den Spektren der übrigen Kristalle, die deutlich weniger N enthalten, keine klaren EXAFS-Signaturen. Es wird hier nicht gezeigt, weil Letzteres bereits während einer Testmessung deutlich wurde und daher auf eine systematische Messung dieser Probe im entsprechenden Spektralbereich verzichtet wurde. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist, daß die große N-Konzentration zu einer Verringerung des Anteils räumlich isolierter N-Atome führt und ein großer Anteil stattdessen in Paaren oder gar mehratomigen Clustern gebunden ist. Außerdem ist bei solch hoher N-Konzentration die Schicht teilweise relaxiert, so daß räumlich inhomogene Verspannungsfelder nicht auszuschließen sind. Des Weiteren kann die Präsenz interstitiell eingebauter N-Atome nicht ausgeschlossen werden. Die uneinheitlichen Umgebungen der N-Atome bewirken dann eine Überlagerung vieler unterschiedlicher EXAFS-Spektren, wodurch die Oszillationen weitgehend ausgewaschen werden. Eine große experimentelle Einschränkung ergibt sich für die hier studierten verdünnt N-haltigen Proben aus der unvermeidbaren oberflächlichen

Oxidschicht. Da die O-K-Kante mit etwa 530 eV relativ nahe an der N-K-Kante liegt und stark in den Spektren hervortritt, wird die auswertbare EXAFS-Region auf rund 100 eV beschränkt. In dem betrachteten Energiebereich entspricht dies einem Wellenzahlintervall von etwa 3 \AA^{-1} , was klein gegenüber den ansonsten gebräuchlichen 10 bis 15 \AA^{-1} ist und die quantitative Auswertung merklich erschwert. Im Spektrum der GaN-Schicht ist die O-K-Kante dagegen nicht sichtbar, was an dem um zwei Größenordnungen höheren N-Gehalt liegen dürfte. Hinzu kommt die höhere Bindungsenergie von GaN und seine somit größere chemische Stabilität im Vergleich zu GaP, GaAs und GaSb [Harrison1980].

Die Analyse wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Stanko Tomić vom Daresbury Laboratory in Großbritannien durchgeführt. Nach Extraktion der mit k^2 gewichteten EXAFS-Interferenzfunktionen $k^2\chi(k)$ mit dem Programm EXBACK wurde die Analysesoftware DL_EXCURV [Tomić2005b] für die Anpassung bzw. Verfeinerung von Strukturmodellen der N-Umgebungen benutzt. Die Spektren der verdünnt N-haltigen Proben wurden dazu durch Fourier-Filterung geglättet, da ihr Signal-zu-Rausch-Verhältnis relativ gering war. Bei den Anpassungen wurden äquivalente Atome, also solche Atome, die den selben Abstand zum Absorberatom haben, zu sog. Schalen zusammengefaßt, was möglich ist, wenn ausschließlich Einfachstreuung berücksichtigt wird. Anpassungsparameter waren dabei die Kantenenergie („Fermienergie“), die Schalenradien und die Debye-Waller- (DW-) Faktoren. Die Verfeinerungen wurden für alle Spektren mit mehreren unterschiedlichen Sätzen theoretisch berechneter Atompotentiale durchgeführt, die sich der Atomkugelnäherung (atomic sphere approximation, ASA) bedienen [Munich]. Die Potentiale sind von großer Bedeutung, da von ihnen die k -Abhängigkeit der Phasenverschiebung der gestreuten Elektronenwellen abhängt. Neben einem Satz aus nicht selbstkonsistent berechneten Potentialen fand ein selbstkonsistent bestimmter Potentialsatz mit Muffin-Tin- (MT-) Radien aus Rechnungen gemäß der Dichtefunktionaltheorie (DFT) Verwendung [Dovesi2006]. Die hier gezeigten Ergebnisse wurden ohne Berücksichtigung von Mehrfachstreuungseffekten erzielt, da exemplarisch festgestellt wurde, daß diese keine nennenswerten Unterschiede in den Theoriespektren und den angepaßten Strukturparametern bewirken, wohl aber die Rechendauer erheblich verlängern. Die Startwerte der Atomabstände für den Anpassungsprozeß wurden jeweils so gewählt, wie es einem unverspannten Kristallgitter der entsprechenden N-freien Binärverbindung entspricht. Als Ausgangspunkt der Anpassungsprozeduren diente das Vergleichsspektrum von GaN.

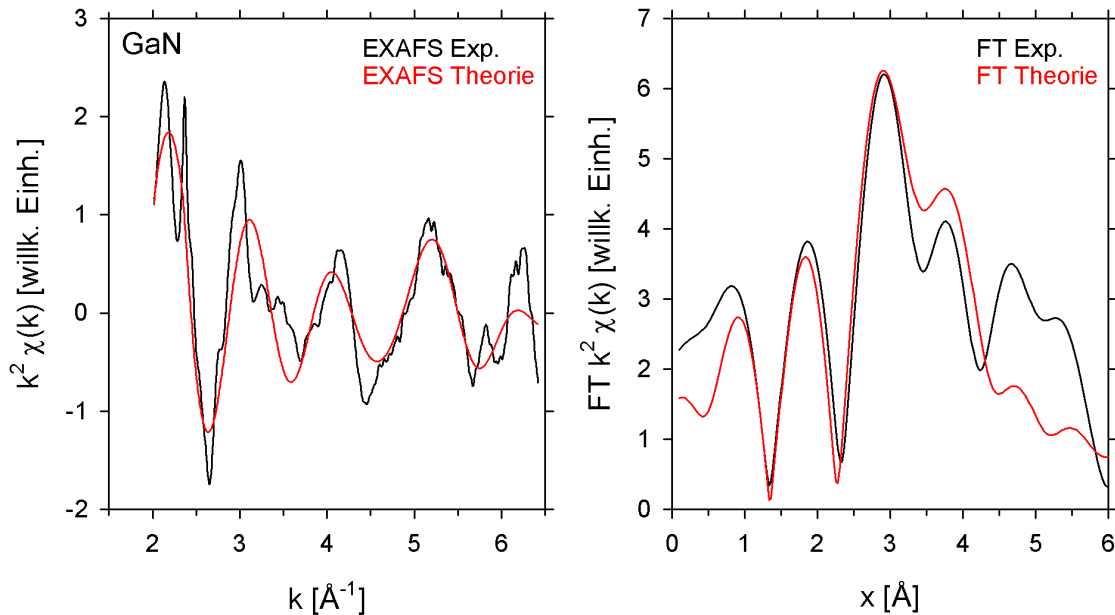


Abbildung 6.9: Experimentelle und theoretische, mit k^2 gewichtete EXAFS-Spektren von Zinkblende-GaN im reziproken Raum (links) und im Realraum (rechts).

An diesem wurden die beiden verwendeten Methoden der Potentialberechnung einem ersten Test unterzogen. Als Qualitätskriterien wurden die Übereinstimmung zwischen experimenteller und angepaßter EXAFS-Kurve, die Stabilität der Anpassungen gegenüber leichten Änderungen der Startparameter, sowie die Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Schalenradien und den aus der bekannten Gitterkonstanten hervorgehenden Referenzwerten herangezogen. Hier zeigte sich insgesamt eine Überlegenheit des Parametersatzes für selbstkonsistente Potentiale, die sich in den Verfeinerungen der Spektren der ternären Materialien bestätigte.

Exemplarisch ist in Abb. 6.9 für GaN der Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen EXAFS-Spektren im k -Raum und im Realraum (Fourier-Transformation) unter Verwendung des selbstkonsistenten Potentialsatzes gezeigt. Hier wurde die Verfeinerung unter der Randbedingung durchgeführt, daß die DW-Faktoren für mit der selben Atomsorte besetzte Schalen gleich sind. Dies erscheint physikalisch sinnvoll, da es sich bei GaN um einen geordneten Kristall mit ungestörter Translationssymmetrie handelt. Die erhaltenen Strukturparameter sind in Tabelle 6.2 angegeben. Die Radien der drei inneren Schalen ergeben sich hier um einige $1/100 \text{ \AA}$ größer als die Literaturwerte, was ein grobes Maß für die Größe der zu erwartenden Unsicherheiten in den Strukturparametern der verdünnt N-haltigen Kristalle darstellt.

Schale	$R_{Lit.}$ [Å]	R_{EXAFS} [Å]	DW
1 (2 Ga)	1.9486	2.0390	0.0538
2 (12 N)	3.1820	3.2504	0.0478
3 (12 Ga)	3.7312	3.8229	0.0538

Tabelle 6.2: Lokale Strukturparameter der N-Atome in Zinkblende-GaN. Die erwarteten Abstände ($R_{Lit.}$), welche aus der bekannten Gitterkonstante berechnet wurden, sind zum Vergleich aufgeführt.

Tatsächlich sind bei den ternären Verbindungen eher noch größere Ungenauigkeiten zu erwarten, da die zugehörigen Spektren stärker verrauscht sind. Es zeigt sich, daß mit den hier zur Verfügung stehenden kurzen EXAFS-Spektren tatsächlich nur grobe Abschätzungen der Schalenradien möglich sind. Ebenfalls an den Verfeinerungen des Spektrums von GaN wurden Schwierigkeiten deutlich, bei Spektren der N-K-Kante den NEXAFS-Bereich vom EXAFS-Bereich zu trennen, was bei höherenergetischen Absorptionskanten leichter möglich ist.

Bei den ternären Halbleitern wurde eine freie Variation der DW-Faktoren zugelassen, da die absorbierenden N-Atome Störstellen sind, durch die das Gitter seine Translationssymmetrie verliert und in deren Umgebung die ausgedehnten Gitterschwingungen gestört sein sollten. Die Strukturmodelle wurden auf vier (für Ga(N,Sb)) bzw. fünf (für Ga(N,P)) Schalen beschränkt, um die äußerste noch berücksichtigte Schale jeweils mit der schwereren und somit stärker streuenden Atomsorte [Tomić2007] des Wirtskristalls zu besetzen. Die Berücksichtigung einer größeren Zahl von Schalen führt zu uneindeutigen Ergebnissen, die stark durch kleine Änderungen der Startwerte beeinflusst werden. Die Schale der nächsten Ga-Nachbarn wurde in zwei Unterschalen mit jeweils zwei Ga-Atomen aufgeteilt. Diese Festlegung dient der Berücksichtigung der Tatsache, daß die Umgebungen der N-Atome bei den betrachteten N-Gehalten stark uneinheitlich sind. So ist bei NN-Paaren, im Gegensatz zu isolierten N-Atomen, eine anisotrope räumliche Verzerrung der Schale der nächsten Nachbaratome zu erwarten. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Nächste-Nachbar-Abständen am einzelnen N-Atom, besitzen auch die N-Atome untereinander unterschiedliche lokale Umgebungen. Da in den Anpassungen nur Einfachstreuung berücksichtigt wurde und die Messung über die Vielzahl der möglichen räumlichen Konfigurationen mittelt, kann nicht zwischen der Unordnung im Ensemble der N-Atome und einer Anisotropie der einzelnen N-Zentren unterschieden werden. Im realen Kristall ist wegen der zahlreichen Konfigurationsmöglichkeiten und der großen Anzahl

der zur Streuung beitragenden N-Atome eine quasi kontinuierliche Verteilung von N-Ga-Abständen zu erwarten. Eine solche kann jedoch weder mit dem verwendeten Programm simuliert werden, noch würde sie angesichts der mangelhaften Qualität der experimentellen Spektren zu eindeutigen Ergebnissen bei der Anpassung führen. Daher stellt die gewählte Modellierung mit zwei unterschiedlichen Nächste-Nachbar-Abständen nach Sicherstellung der Stabilität der Anpassungen gegen Variation der Startparameter einen vernünftigen Kompromiß dar. Die willkürliche Besetzung der beiden Unterschalen mit jeweils zwei Atomen ist dabei nur scheinbar festgelegt, da durch die freie Variation der DW-Faktoren das jeweilige spektrale Gewicht angepaßt werden kann. Mögliche Unordnung auf dem Untergitter der Gruppe-V-Atome, also eine gemischte Besetzung auf den Schalen mit gerader Nummer, wurde nicht zugelassen. Es muß erwähnt werden, daß diese Einschränkung streng genommen inkonsequent ist, weil die auf der ersten Schale zugelassene Unordnung gerade durch Unordnung auf dem Gruppe-V-Untergitter verursacht wird. Im Hinblick auf das Ziel, primär die Abstände der nächsten G-Atome zu ermitteln, ist dies jedoch gerechtfertigt. Ebenso wie die Vergrößerung der Schalenanzahl, hätte nämlich eine Variation der Besetzung der einzelnen Schalen zu viele anpaßbare Parameter zur Folge, die angesichts der kurzen und recht verrauschten Spektren zu mehrdeutigen Parametern führen würden. Folglich war die Besetzung der inneren Schalen stets: Schale 1-a = 2 Ga; Schale 1-b = 2 Ga; Schale 2 = 12 V; Schale 3 = 12 Ga; u.s.w., mit V = P bzw. Sb. Probeweise durchgeführte Anpassungen mit einem Strukturmodell ohne Aufspaltung der ersten Schale ergaben zwar eine deutlich schlechtere Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Spektren, zeigten aber die selben qualitativen Trends in den Schalenradien.

Abb. 6.10 stellt das experimentelle Spektrum und die theoretische Anpassung für Ga(N,Sb) im k -Raum und im Ortsraum dar. Die zugehörigen Strukturparameter werden in Tabelle 6.3 präsentiert. Bei einem Vergleich zwischen den Abständen aus der EXAFS-Analyse und denjenigen im unverzerrten GaSb-Gitter zeigt sich eine klare Verkleinerung der nächsten und übernächsten Nachbarschalen der N-Atome. Die sich ergebende relative Abstandsänderung ist für die erste wesentlich größer als für die zweite Schale, nämlich 24% für den Mittelwert der Schalen 1-a und 1-b und 5% für Schale 2. Die DW-Faktoren der unterschiedlichen Schalen zeigen nur moderate Unterschiede, was physikalisch vernünftig erscheint.

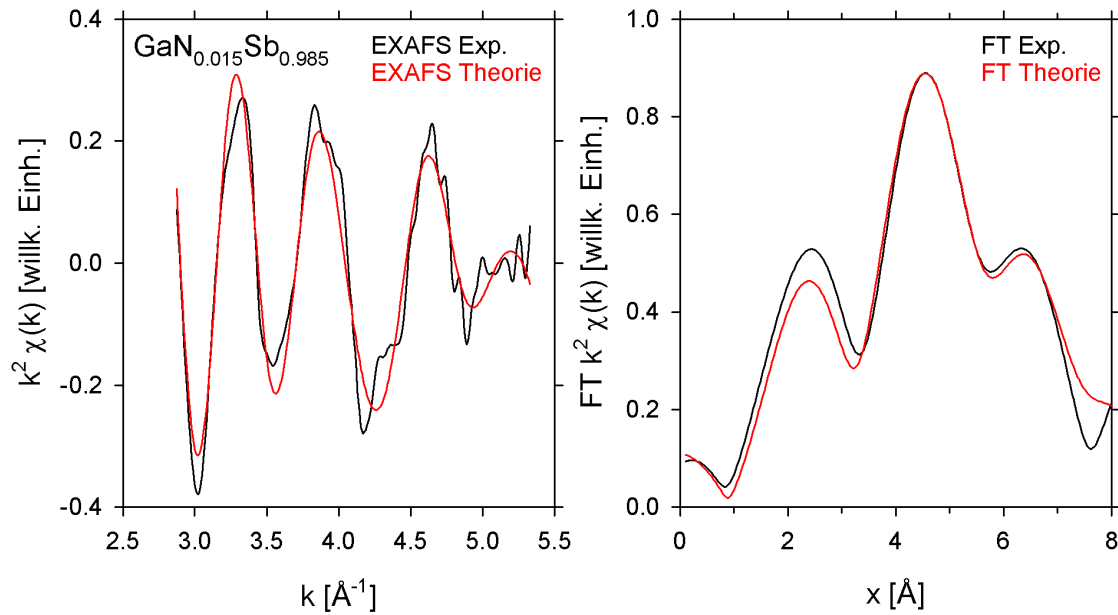


Abbildung 6.10: Experimentelle und theoretische, mit k^2 gewichtete EXAFS-Spektren von $\text{GaN}_{0.015}\text{Sb}_{0.985}$ im reziproken Raum (links) und im Realraum (rechts).

Schale	$R_{\text{Lit.}}$ [\AA]	R_{EXAFS} [\AA]	DW
1-a (2 Ga)	2.6396	1.8454	0.0710
1-b (2 Ga)	2.6396	2.1655	0.0338
2 (12 Sb)	4.3105	4.0998	0.1266
3 (12 Ga)	5.0545	4.9804	0.0144

Tabelle 6.3: Lokale Strukturparameter der N-Atome in $\text{GaN}_{0.015}\text{Sb}_{0.985}$. Die erwarteten Abstände für ein unverzerrtes GaSb-Gitter ($R_{\text{Lit.}}$) sind zum Vergleich aufgeführt.

Die Resultate der Verfeinerungen für Ga(N,P), die analog zu denen von Ga(N,Sb) durchgeführt wurden, sind in Abb. 6.11 dargestellt. Wie in der zugehörigen Tabelle 6.4 abgelesen werden kann, ergibt sich qualitativ die selbe Tendenz wie für Ga(N,Sb). So beobachtet man eine durchschnittliche Verkleinerung der ersten Schale um 11% relativ zum GaP-Gitter, während die zweite Schale um 3% schrumpft. Das kontraintuitive Resultat, nach dem sich die Entfernungen der nächsten Nachbaratome in Ga(N,P) größer als in Ga(N,Sb) ergeben, kann nicht als signifikant angenommen werden. Es könnte, neben der unzureichenden Qualität der Spektren, an dem größeren N-Gehalt der untersuchten Ga(N,P)-Probe liegen, der eine weniger geordnete lokale Gitterstruktur sowie ein höheres Maß an Relaxation bewirkt. Insgesamt wurde bei den Anpassungen für Ga(N,P) eine höhere Unsicherheit im wiederholten Auffinden eines Minimums der

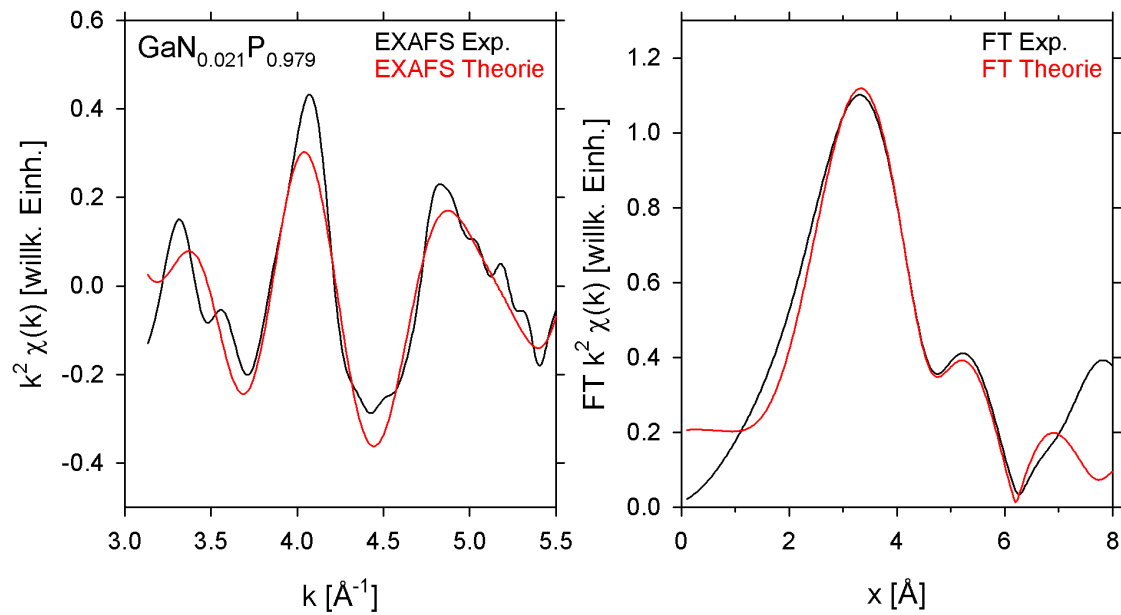


Abbildung 6.11: Experimentelle und theoretische, mit k^2 gewichtete EXAFS-Spektren von $\text{GaN}_{0.021}\text{P}_{0.979}$ im reziproken Raum (links) und im Realraum (rechts).

Schale	$R_{Lit.}$ [\AA]	R_{EXAFS} [\AA]	DW
1-a (2 Ga)	2.3601	1.9445	0.0915
1-b (2 Ga)	2.3601	2.2456	0.3029
2 (12 P)	3.8541	3.7230	0.1079
3 (12 Ga)	4.5193	4.0777	0.0321

Tabelle 6.4: Lokale Strukturparameter der N-Atome in $\text{GaN}_{0.021}\text{P}_{0.979}$. Die erwarteten Abstände für ein unverzerrtes GaP-Gitter ($R_{Lit.}$) sind zum Vergleich aufgeführt.

Abweichung zwischen theoretischer und experimenteller EXAFS-Kurve beobachtet als im Falle von Ga(N,Sb).

Obwohl hier im Gesamtergebnis der EXAFS-Auswertungen lediglich grobe Trends abgeschätzt werden konnten, ist zumindest die qualitative Tendenz der N-Störstellen, die sie umgebenden Atome an sich zu ziehen und somit eine lokale tensile Verspannung aufzubauen, klar deutlich geworden.

Die signifikante Verzerrung des Wirtsgitters einer verdünnt N-haltigen III-V-Verbindung wurde durch theoretische Berechnungen bestätigt, die durch Dr. Oleg Rubel in der Gruppe von Prof. Sergej D. Baranovski durchgeführt wurden. Dabei wurde die Valenzkraftfeld-Methode (valence force field, VFF) angewandt. Obwohl eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen würde, sollen seine Grundzüge kurz dargestellt werden. Man nimmt hier an,

daß ein Festkörper durch Bindungen zusammen gehalten wird, denen Rückstellmomente für Auslenkungen der Bindungslängen und der Bindungswinkel zugeordnet werden können. Diese Rückstellmomente gewinnt man meist aus den makroskopisch meßbaren elastischen Eigenschaften (Elastizitätskonstanten) eines Materials, in dem der jeweilige Bindungstyp vorkommt. Im Falle eines GaAs:N-Kristalls erhält man also beispielsweise die Rückstellmomente für die Ga-As-Bindungen aus den elastischen Konstanten von GaAs und die Rückstellmomente der Ga-N-Bindungen aus denjenigen von GaN. Die Winkelrichtgrößen für asymmetrische Bindungskombinationen (z. B. As-Ga-N) werden als Mittelwert der beiden zugehörigen symmetrischen Bindungen (As-Ga-As und N-Ga-N) berechnet. Die Atome werden dann in der gewünschten Anordnung, für die die Gleichgewichtsabstände bestimmt werden sollen, auf die Gitterplätze einer Superzelle in der vorliegenden Kristallstruktur verteilt. Für die hier durchgeführten Berechnungen wurde jeweils eine zufällige Verteilung der N-Atome auf die Gruppe-V-Gitterplätze angenommen. Nun wird die elastische Energie des Kristalls in Abhängigkeit von den atomaren Positionen berechnet und mit Hilfe numerischer Methoden ihr Minimum gesucht, das dem relaxierten Zustand des Kristalls entspricht. Man erhält dabei aufgrund der statistischen Verteilung der N-Atome eine Verteilung von N-Ga-Abständen, deren Hauptminimum man bei geringen N-Gehalten als denjenigen Abstand interpretiert, welcher sich an einem isolierten N-Atom einstellt. Die Rechnungen wurden nicht nur für Normalbedingungen, sondern auch für unterschiedlich große hydrostatische Drücke berechnet. Diese wurden durch Kräfte auf die Atome an der Oberfläche der Superzelle simuliert. Die Kenntnis der druckabhängigen Ga-N-Bindungslängenvariation hilft weiter unten in diesem Abschnitt bei der Auswertung druckabhängiger Ramanspektren. Die Ergebnisse der VFF-Rechnungen sind für Ga(N,P), Ga(N,As) und Ga(N,Sb) in denjenigen Zusammensetzungen, die oben durch EXAFS-Experimente und teilweise durch druckabhängige Ramanspektroskopie untersucht wurden, weiter unten in Abb. 6.15 dargestellt. Für jeden der drei ternären Halbleiter ergibt sich bei Normaldruck eine Bindungslänge, die zwischen derjenigen des jeweiligen Wirtskristalls und derjenigen von GaN liegt (siehe Tabellen 6.2 bis 6.4), stets jedoch wesentlich näher am Wert von GaN. Dies entspricht qualitativ dem Resultat der EXAFS-Analysen, wobei die dort zugelassene Anisotropie der NGa_4 -Einheiten in den Rechnungen nicht reproduziert wird. Dies ist eventuell auf die hier in der VFF-Theorie angenommene statistische räumliche Verteilung der N-Atome zurückzuführen, die nicht unbedingt der Realität

entspricht. So wurde durch Dunkelfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (DFTEM) eine Präferenz der N-Atome in Ga(N,As) für eine Anordnung in säulenartigen Komplexen festgestellt. Diese wurde durch VFF-Rechnungen analog zu den hier vorgestellten, diesmal jedoch unter Variation der räumlichen Störstellenverteilung, bestätigt [Rubel2004]. Ähnliche Tendenzen der N-Atome zu räumlich inhomogener Anordnung sind auch in Ga(N,P) und Ga(N,Sb) zu vermuten. Somit ist das Auftreten unterschiedlicher Bindungslängen an ein und dem selben N-Atom durchaus möglich. Allerdings kann die EXAFS-Analyse nicht unterscheiden, ob am selben N-Atom unterschiedliche Atomabstände auftreten, oder ob jedes einzelne N-Atom vier gleich lange Bindungen besitzt, deren Länge für unterschiedlich koordinierte N-Atome unterschiedlich groß ist. Bei Normaldruck findet man in den VFF-Daten eine mit wachsender Gitterkonstante des Wirtskristalls leicht zunehmende Bindungslänge. Dies ist verständlich, da bei wachsender Bindungslänge der Wirtsmatrix eine zunehmende tensile Spannung auf die Ga-N-Bindungen ausgeübt wird.

Zusätzlich zu den geometrischen Eigenschaften der lokalen N-Umgebung, die durch die EXAFS-Analyse und die theoretischen VFF-Berechnungen untersucht wurden, wurde durch schwingungsspektroskopische Methoden der Dynamik der N-Atome in den verschiedenen Wirtskristallen auf den Grund gegangen. Es ist seit langer Zeit bekannt, daß die Schwingungsmoden eines Legierungsfestkörpers auf zwei grundsätzlich unterschiedliche Arten aus den Schwingungsmoden der zugehörigen Randkomponenten hervorgehen können [Weber2000]. Findet eine starke Kopplung zwischen den Moden der unterschiedlichen Randkomponenten statt, so beobachtet man ein „Einmodenverhalten“, bei dem es keine Modenaufspaltung gibt und die Frequenz einer jeden Mode bei Variation der Zusammensetzung kontinuierlich zwischen den Frequenzen in den Randkomponenten variiert. Dieser Fall tritt gewöhnlich ein, wenn die Massen der unterschiedlichen einander substituierenden Atomsorten ähnlich groß sind. In den hier untersuchten Halbleiterlegierungen ist Stickstoff in jedem Falle wesentlich leichter als das substituierte Element. Entsprechend sind die optischen Phononen in GaN wesentlich höherfrequent als in den Wirtskristallen der ternären Materialien und die Kopplung zwischen den GaN-artigen und den GaV-artigen Moden ($V = P, As, Sb$) gering. Daher zeigen diese Mischkristalle allesamt ein „Zweimodenverhalten“, bei dem die Moden der Randkomponenten nebeneinander ohne große gegenseitige Beeinflussung existieren. Die geringen Frequenzveränderungen der Wirtsphononen im vorangegangenen Unterabschnitt sind Ausdruck dieser Eigenschaft.

Insbesondere bei niedrigen N-Konzentrationen im Prozentbereich, die wegen der Metastabilität der hier studierten Materialsysteme ohnehin nicht überschritten werden können, zeigen die N-Atome eigene, lokalisierte Schwingungen (local vibrational modes, LVM). Für Ga(N,As) etwa wurde anhand der Isotopenverschiebung der Schwingungsfrequenz gezeigt, daß die LVM tatsächlich dem Modell eines einzelnen oszillierenden N-Atoms in einem ansonsten starren Gitter recht gut genügt [Alt2000].

Bei der Ga(N,As)-Serie ist die LVM der N-Atome in Abb. 6.1 für $x \geq 0,5\%$ im Frequenzbereich der 2-Phononen-Ramanstreuung bei etwa 470 cm^{-1} erkennbar. Die LVM in Ga(N,P) tritt bei etwas höherer Frequenz (siehe Abb. 6.2b), nämlich ungefähr 495 cm^{-1} , auf [Buyanova2001]. Sie ist hier allerdings an einer spektralen Position lokalisiert, an der sich auch im binären GaP eine Schulter im stark ausgeprägten 2-Phononen-Untergrund befindet, so daß eine eindeutige Zuordnung des Signals bei Anregung mit 514,5 nm-Laserlicht nicht möglich ist. Die dabei realisierten resonanten Anregungsbedingungen sind offenbar nicht ideal zur Beobachtung der Lokalmode geeignet. Daher wurde in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Peter J. Klar an der Universität Gießen die Ramanstreuung der selben Ga(N,P)-Probenserie zusätzlich mit UV-Anregung (325 nm) im Frequenzbereich oberhalb der Wirtsphononen untersucht. Die in Abb. 6.12 dargestellten Spektren zeigen das Signal der Lokalmode deutlicher und lassen auch die durch Buyanova *et al.* gezeigte leichte Blauverschiebung der LVM mit steigendem x erkennen. Während die Lokalmoden von N in GaP und GaAs bereits von anderen Gruppen und mit unterschiedlichen Meßverfahren identifiziert wurden, sind über die entsprechende Mode in GaSb nach dem Wissen des Autors bislang keine Erkenntnisse publiziert worden. Im Frequenzbereich der 2-Phononen-Ramanstreuung [Klein1976] (Abb. 6.3) erkennt man jedoch auch für Ga(N,Sb) ein einzelnes Signal, das mit keinem der im Spektrum des reinen GaSb detektierten 2-Phononen-Signale zusammenfällt. Dieses ist vermutlich mit der Lokalmode der N-Atome zu identifizieren. Noch deutlicher tritt dieser Peak in IR-Absorptionsspektren auf, die in Abb. 6.13 dargestellt sind. Sie wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Hans-Christian Alt an der Fachhochschule München nach der Fourier-Transformationstechnik bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ($T = 77 \text{ K}$) aufgenommen. Durch den Temperaturunterschied wird die Tatsache verständlich, daß die Mode in den IR-Spektren gegenüber den Zimmertemperatur-Ramanspektren leicht blau verschoben ist. Die Interpretation des Peaks als Lokalmode wird auch durch ihre spektrale Position unterhalb der LVM des Ga(N,As) unterstützt. Die Verlagerung der Lokalmode zu

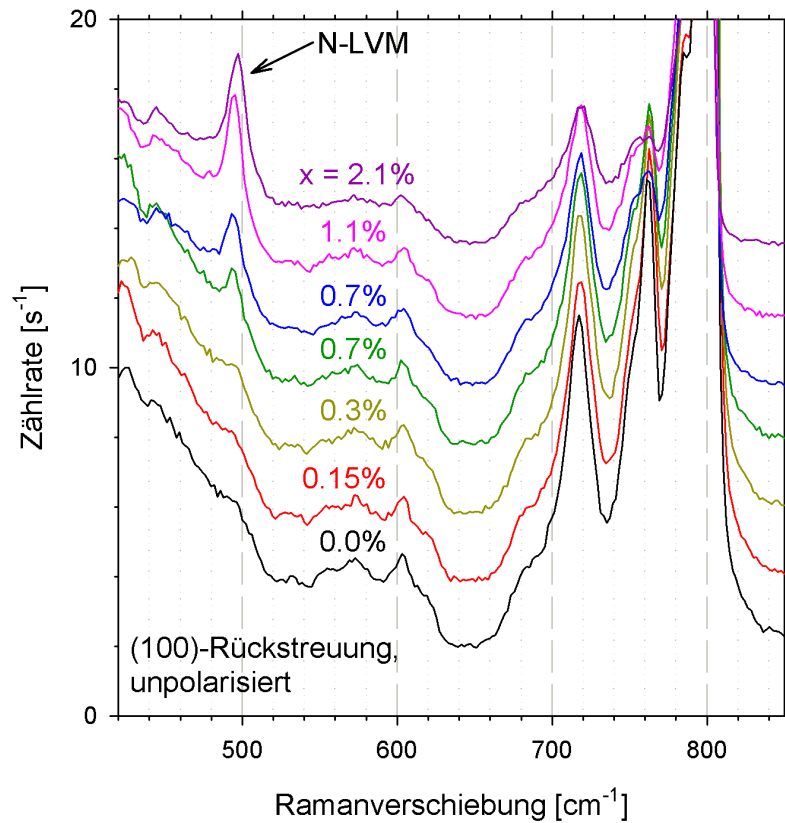


Abbildung 6.12: Zimmertemperatur-Ramanspektren der Serie von GaN_xP_{1-x}-Schichten mit $0\% \leq x \leq 2,1\%$ im Frequenzbereich der lokalisierten N-Schwingungen. Es wurde 325 nm-Laseranregung in unpolarisierter Rückstreugeometrie von (100)-Oberflächen verwendet.

niedrigerer Frequenz bei wachsendem Durchmesser der Gruppe-V-Atomsorte ist nachvollziehbar, da eine wachsende Gitterkonstante des Wirtsgitters eine zunehmende tensile Verspannung auf die N-Ga-Bindungen ausübt. Dies entspricht gewissermaßen einem lokal auftretenden, negativen hydrostatischen Druck, der die Modenfrequenz senkt, da im Allgemeinen Schwingungsmoden mit wachsendem Druck zu höherer Frequenz verschieben. So liegt die Frequenz der TO(Γ)-Mode in Zinkblende-GaN, wo die Ga-N-Bindungen unverspannt vorliegen, mit 553 cm^{-1} (siehe auch Tabelle 6.1) energetisch noch deutlich oberhalb der LVM in Ga(N,P).

Sowohl für Ga(N,As) [Prokofyeva1998] als auch für Ga(N,Sb) erkennt man charakteristische Veränderungen am Signal der jeweiligen Lokalmode mit steigendem x . Die gleichen Trends wurden durch Buyanova *et al.* für Ga(N,P) ebenfalls beobachtet [Buyanova2001]. Es findet einerseits eine leichte Verbreiterung und andererseits eine geringe Blauverschiebung der Peaks statt. Beide Tendenzen lassen sich qualitativ im

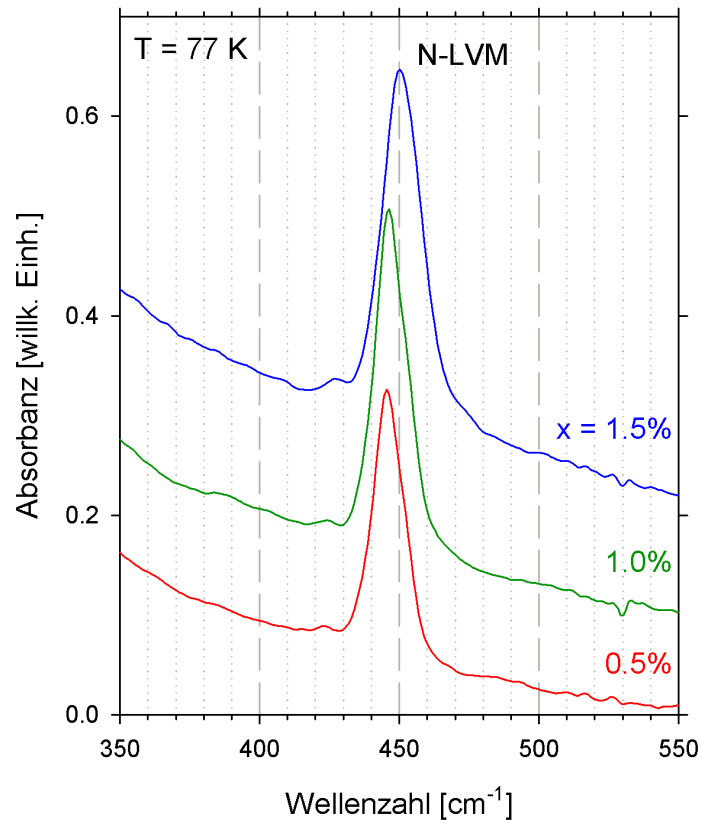


Abbildung 6.13: Infrarot-Absorptionsspektren einer Serie von $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$ -Schichten mit $0,5\% \leq x \leq 1,5\%$ im Frequenzbereich der lokalisierten N-Schwingungen. Sie wurden bei $T = 77 \text{ K}$ in Fourier-Transformationstechnik aufgenommen.

Rahmen der räumlichen Verteilung der N-Störstellen verstehen. Bei niedriger N-Konzentration wird der größte Teil der N-Atome in solchen Konfigurationen ins Gitter eingebaut, in denen andere N-Atome weit genug entfernt sind, um keinen wesentlichen Einfluß auf die Kraftkonstante der N-Ga-Bindung zu haben. Deswegen ist die Frequenz der LVM bei kleinem x recht scharf bestimmt. Dagegen sind mit wachsendem x die N-Atome zunehmend in unterschiedlichen Paar- und Clusterkonfigurationen gebunden. Unter der Annahme, daß beim isolierten N-Atom eine tetraedrische Symmetrie des einzelnen NGa_4 -Tetraeders vorliegt, wird diese durch die Anwesenheit weiterer N-Atome in unmittelbarer Umgebung gebrochen. Somit wird die Umgebung des N-Atoms räumlich anisotrop verzerrt, so daß bereits das einzelne N-Atom in verschiedenen Raumrichtungen mit unterschiedlichen Frequenzen oszillieren wird. Selbst dann, wenn bereits im isolierten NGa_4 -Komplex eine anisotrope Deformation vorliegen sollte, wird die Erhöhung von x für eine zusätzliche spektrale Verbreiterung sorgen, weil die

Abstände zu den umgebenden Störstellen von N-Atom zu N-Atom zunehmend variieren werden. Die Verschiebung des spektralen Schwerpunkts der LVM zu höheren Frequenzen erklärt sich ebenfalls aus der räumlichen Statistik. So wird der gesamte Kristall mit steigendem x stärker GaN-artig, indem etwa die mittlere Gitterkonstante schrumpft. Ebenso werden die lokalen Umgebungen der N-Atome im Mittel stärker GaN-artig, was die Kraftkonstanten der relevanten chemischen Bindungen wachsen und somit die Schwingungsfrequenzen ansteigen läßt. Im Falle der hier untersuchten Ga(N,As)-Schichten auf GaAs-Substraten kann zusätzlich von einem mit x zunehmenden Verspannungsabbau durch Relaxation ausgegangen werden, da zumindest die Probe mit $x = 8,5\%$ makroskopische Risse zeigt. Der Abbau tensiler Verspannung wirkt sich ebenfalls in Richtung einer Blauverschiebung der Mode aus.

Der allenfalls geringe Zuwachs an Intensität des LVM-Signals von Ga(N,Sb) mit wachsendem x sowohl in den IR-, als auch in den Ramanspektren, spricht scheinbar gegen die Interpretation als Lokalmode. Jedoch beobachtet man auch für Ga(N,As) nach einer Intensitätssteigerung der LVM zwischen $x = 0,5\%$ und $x = 1,54\%$ insgesamt keine weitere Verstärkung, sondern vielmehr ein unregelmäßiges Verhalten der Intensität. Somit kann auch in Ga(N,Sb) kein monotoner Intensitätsanstieg der Lokalmode bei Steigerung des N-Gehaltes erwartet werden.

Da die Lokalmode wegen ihres stark lokalisierten Charakters eine empfindliche Sonde für die lokale Umgebung der N-Atome darstellt, wurde auch ihr Verhalten durch druckabhängige Ramanspektroskopie studiert. Sowohl für Ga(N,As), als auch für Ga(N,P) gelang es, die LVM trotz ihrer geringen Signalintensität durch die druckabhängige Serie von Spektren hindurch zu verfolgen. So ist sie für Ga(N,As) in Abb. 6.4b bis zu $P = 15,5$ GPa als schwacher Peak in der Größenordnung des Detektorrauschens erkennbar. Für Ga(N,P) kann sie bis $P = 10,2$ GPa eindeutig detektiert werden. Im Gegensatz zu Ramanspektren, die an der intakten Probe mit GaP-Substrat aufgenommen wurden (Abb. 6.2), ist in den druckabhängigen Spektren der störende 2-Phononen-Untergrund weniger stark ausgeprägt, da die Probe zum Einbringen in die Druckzelle weitgehend vom stark streuenden Substrat befreit wurde. Für beide ternären Materialien wurde die Frequenz der Lokalmode bei jedem Druck durch Anpassung einer Gaußkurve bestimmt. Die Ergebnisse für die Ga(N,As)- und die Ga(N,P)-Schicht sind in Abb. 6.6b bzw. Abb. 6.7b dargestellt. Analog zur Auswertung der Druckverschiebung der Wirtphononen, wurden an die Druckverschiebungen der Lokalmoden quadratische Kurven nach Gl. 6.1 angepaßt. Die dabei erhaltenen

Parameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Druckkoeffizienten der Lokalmode beider Mischkristalle sind deutlich größer als diejenigen der ausgedehnten Gitterphononen. Die Druckabhängigkeit der $A_1(\text{TO})$ -Mode von Wurzit-GaN, die ebenfalls von der Gruppe in Manchester gewonnen wurde, ist zum Vergleich in Abb. 6.6b und Abb. 6.7b eingefügt [Hallsall2004]. Weiterhin sind die Druckparameter der unterschiedlichen Gitterschwingungen von GaN in hexagonaler (Wurzit-) und kubischer (Zinkblende-) Struktur aus Tabelle 6.1 ersichtlich. Der lineare Druckkoeffizient α wächst offenbar mit ansteigender Größe des Gruppe-V-Atoms des Wirtsgitters in der Reihenfolge N - P - As. Leider gelangen bisher keine entsprechenden Untersuchungen an Ga(N,Sb)-Mischkristallen, die diesen Trend gegebenenfalls hätten bestätigen können. Bemerkenswerterweise ist α für die LVM in Ga(N,As) mehr als doppelt so groß wie für die GaN-Gitterphononen. Bezüglich ihres Verhaltens unter Druck ist die Lokalmode also keineswegs „GaN-artig“, wie es der übliche Sprachgebrauch suggeriert. Diese Tatsache wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in den verdünnt N-haltigen Kristallen die auf die N-Ga-Bindungen wirkenden Kräfte durch die druckinduzierte Deformation des jeweiligen Wirtskristalls bestimmt sind. Dabei wird sich der Wirtskristall um so mehr verformen, je „weicher“ dieser ist, je geringer also sein Kompressionsmodul B_0 ist. Je größer die Verformung des Wirtsgitters ist, desto stärker wird sich auch die effektive lokale Verspannung der NGa_4 -Tetraeder mit dem Druck verändern. In dem „weichen“ GaAs-Wirtskristall ($B_0 = 74,66 \text{ GPa}$ [McSkimin1967]) wird daher die Schwingung der N-Ga-Bindung wesentlich stärkerem Druckeinfluß ausgesetzt sein als im „harten“ GaN ($B_0 = 237 \text{ GPa}$ [Ueno1994]). Die Verhältnisse in GaP ($B_0 = 87,4 \text{ GPa}$ [Vurgaftman2001]) liegen dazwischen. Neueste theoretische Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT), angewandt auf geordnete Superzellen, ergeben für $\text{GaN}_{0,031}\text{As}_{0,969}$ einen linearen Druckkoeffizienten von $\alpha = 8,92 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ [Teweldeberhan2007]. Dies liegt um 17% unterhalb des experimentellen Wertes, bestätigt aber qualitativ die im Vergleich zu den Phononen in GaN stärkere Druckabhängigkeit der Lokalmode in diesem Materialsystem. Ob das Auftreten von NN-Paaren im realen Kristall eine wesentliche Quelle der Abweichung zwischen experimentellem und theoretischem Wert ist, kann hier nicht entschieden werden.

Für eine quantitative Betrachtung des Druckverhaltens der lokalen N-Umgebungen kann man mit Hilfe der Frequenzen der Lokalmode die effektiven Kraftkonstanten der in NGa_4 -Tetraedern gebundenen N-Atome berechnen.

Für einen harmonischen Oszillator ist die Frequenz ω auf einfache Weise mit der Kraftkonstanten D verknüpft:

$$D(P) = m \cdot \omega^2(P) \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Weil die N-Atome in den betrachteten Verbindungen stets von vier nächsten Ga-Nachbarn umgeben sind, ist das hier erhaltene D bei Abwesenheit anisotroper Verspannung das Vierfache der Kraftkonstanten einer hypothetischen einzelnen N-Ga-Bindung. Im Falle eines Wirtsphonons nahe dem Γ -Punkt, also bei Wellenlängen, die groß gegenüber den Abmessungen der Elementarzelle des Kristalls sind, ist für m die reduzierte Masse des gebundenen Systems aus N-Atom und Ga-Atom einzusetzen. Dagegen ist m für die Lokalmode im ternären Material schlicht die Atommasse von N, wenn Wechselwirkungen mit dem umgebenden Wirtsgitter vernachlässigt werden. Im Falle eines LO-Phonons wird durch den partiell ionischen Charakter der Bindungen ein makroskopisches elektrisches Feld erzeugt, welches zusätzlich zur elastischen Kraft der kovalenten Bindungen eine weitere Rückstellkraft auf die Gitteratome ausübt [Yu1996, S.104]. Da bei der Lokalmode ebenso wie beim TO-Phonon keine solche makroskopische elektrostatische Kraft wirkt, ist eine bessere Vergleichbarkeit der Kraftkonstanten gegeben, wenn man zum Vergleich mit der LVM das TO-Phonon von GaN heranzieht. Man kann nun aus der Druckabhängigkeit der Modenfrequenzen Erkenntnisse über die Abhängigkeit der kovalenten Kraftkonstanten D von der Länge b der N-Ga-Bindung gewinnen. Dabei soll zunächst naiv angenommen werden, daß keine Gitterrelaxation in der Umgebung der N-Atome stattfindet. Für die Bindungslänge b verwendet man daher den mittleren Abstand nächster Nachbaratome im Legierungskristall. Mit den Kompressionsmoduln B_0 und deren ersten Ableitungen B' nach dem Druck kann dann der Zusammenhang zwischen dem Druck P und der Bindungslänge b gemäß der Murnaghan'schen Zustandsgleichung ermittelt werden [Murnaghan1944]:

$$b(P) = b(0) \cdot \left(1 + \frac{B'}{B_0} P \right)^{-1/3B'} \quad (\text{Gl. 6.3})$$

Die Zahlenwerte der Kompressionsmoduln variieren in der Literatur recht stark. Die verwendeten Werte sind in Tabelle 6.5 zusammengestellt. Die Bindungslängen b bei Normaldruck ergeben sich nach $b(0) = (\sqrt{3}/4) \cdot a_0$ aus den Gitterkonstanten a_0 .

Halbleiter	a_0 [Å]	B_0 [GPa]	B'
ZB-GaN	4,5	237 [Ueno1994]	4,3 [Ueno1994]
GaP	5,4505	87,4 [Vurgaftman2001]	4,79 [Yoğurtçu1981]
GaAs	5,65325	74,66 [McSkimin1967]	4,67 [McSkimin1967]
GaSb	6,0959	56,35 [McSkimin1968]	4,75 [McSkimin1968]

Tabelle 6.5: Gitterkonstanten und elastische Parameter für $\text{Ga}V$ ($V = \text{N, P, As, Sb}$).

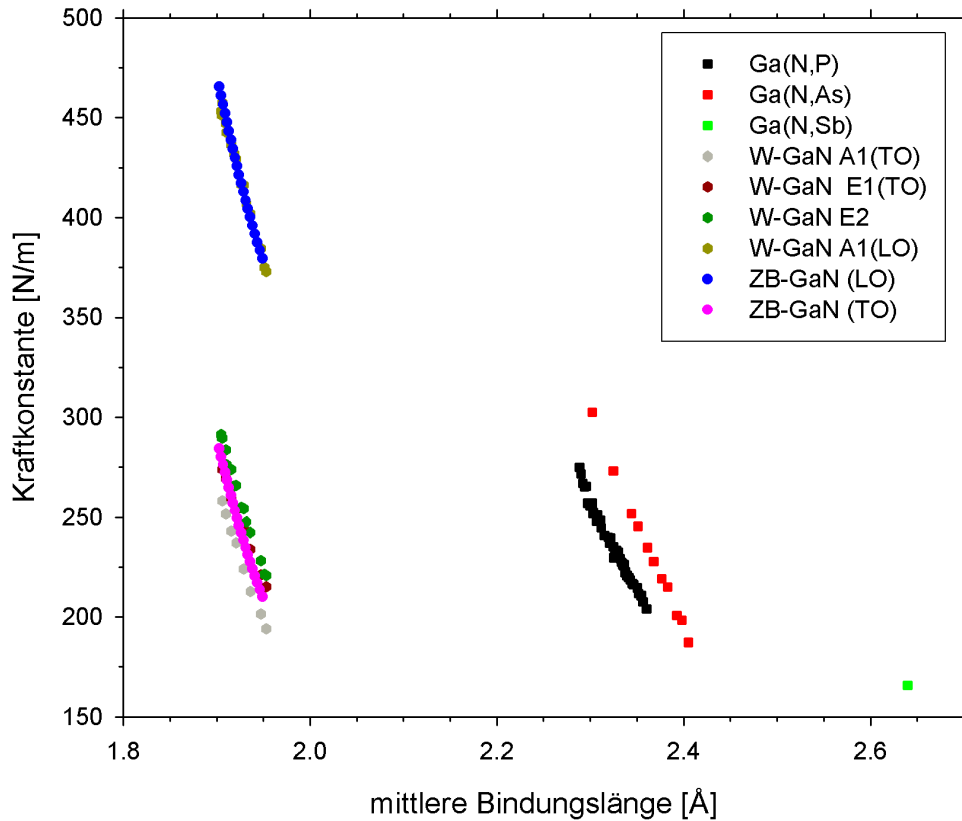


Abbildung 6.14: Zusammenhang zwischen der Kraftkonstante („Federkonstante“) und der Länge der Ga-N-Bindung in unterschiedlichen Wirtskristallen unter Vernachlässigung lokaler Gitterrelaxation.

Alle Größen in Gl. 6.3 wurden durch lineare Interpolation zwischen den jeweiligen Randkomponenten ermittelt.

In Abb. 6.14 sind für die Lokalmode von $\text{GaN}_{0,021}\text{P}_{0,979}$, $\text{GaN}_{0,085}\text{As}_{0,915}$ und $\text{GaN}_{0,015}\text{Sb}_{0,985}$ die nach Gl. 6.2 aus den Modenfrequenzen erhaltenen Kraftkonstanten $D(P)$ gegen die nach Gl. 6.3 berechneten Bindungslängen $b(P)$ aufgetragen. Für die Ga(N,Sb)-Probe ist nur ein Datenpunkt vorhanden, da sie ausschließlich bei $P = 0$, also bei einer festen Bindungslänge, untersucht wurde. Für diese Schicht wurde die in Abb.

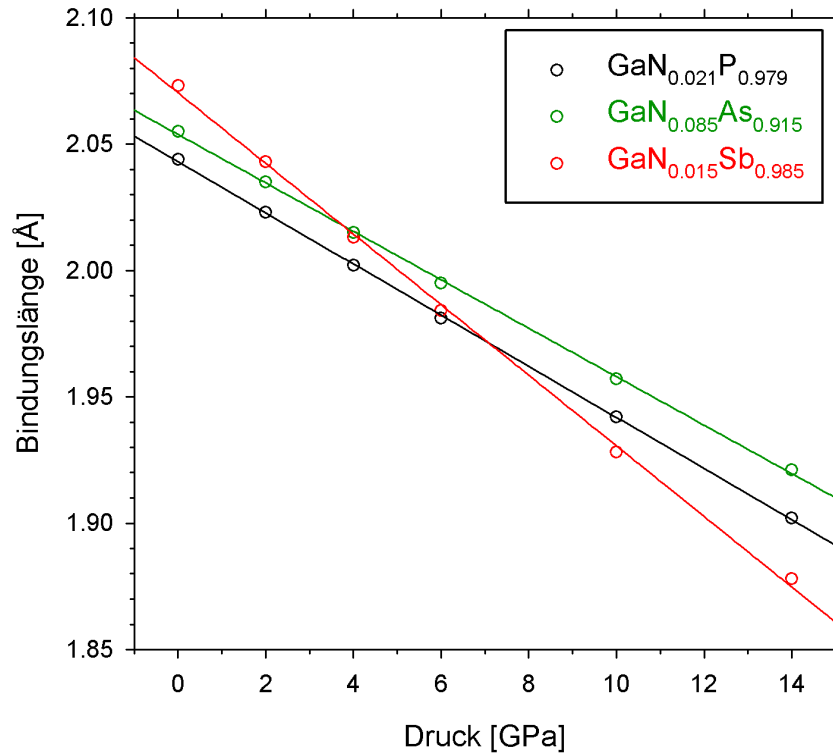


Abbildung 6.15: Nach der Valenzkraftfeld-Methode berechnete Variation der Länge der Ga-N-Bindung mit dem hydrostatischen Druck (offene Kreise). Die Geraden geben lineare Anpassungen an die theoretischen Datenpunkte wieder.

6.3 abgelesene Lokalmodenwellenzahl von 448 cm^{-1} verwendet. Zu Vergleichszwecken sind die Werte eingefügt, die sich für die unterschiedlichen Moden von binärem GaN ergeben. Dabei wurden für die Wurzit-Modifikation ebenfalls eigene Meßwerte der Gruppe aus Manchester herangezogen [Halsall2004]. Die Kurven für die Zinkblende-Modifikation wurden dagegen nach den in Tabelle 6.1 aufgelisteten Parametern erstellt (aus [Goñi2001]). Offensichtlich ergibt sich in dieser Darstellung keine einheitliche materialübergreifende $D(b)$ -Abhängigkeit für die N-Ga-Bindung. Eine solche ist kaum zu erwarten, da aus den weiter oben in diesem Abschnitt vorgestellten Berechnungen nach der Valenzkraftfeld-Methode eindeutig eine starke lokale Gitterverzerrung in der Umgebung der N-Atome hervorgeht und die angenommenen Bindungslängen somit nicht realistisch sein können. Durch die Analyse der EXAFS-Messungen war diese Abweichung von den gemittelten Atomabständen tendenziell bestätigt worden. Daher kann man nun alternativ die Druckabhängigkeiten der lokalen Bindungslängen auf der Basis der Valenzkraftfeld-Berechnungen gewinnen. Die von Dr. Oleg Rubel zur Verfügung gestellten Ergebnisse sind in Abb. 6.15 für $\text{GaN}_{0.021}\text{P}_{0.979}$ und $\text{GaN}_{0.085}\text{As}_{0.915}$

und der Vollständigkeit halber auch für $\text{GaN}_{0,015}\text{Sb}_{0,985}$ dargestellt. Wie man sieht, folgt das berechnete $b(P)$ in dem relevanten Druckbereich einem nahezu linearen Zusammenhang. Die Anpassung von Geraden an die Punkte ergibt für die drei Materialien folgende Bindungslängenvariationen:

$$b(P)/\text{\AA} = 2,043 - 1,012 \cdot 10^{-2} \cdot P/\text{GPa} \quad \text{für } \text{GaN}_{0,021}\text{P}_{0,979};$$

$$b(P)/\text{\AA} = 2,054 - 9,588 \cdot 10^{-3} \cdot P/\text{GPa} \quad \text{für } \text{GaN}_{0,085}\text{As}_{0,915} \text{ sowie}$$

$$b(P)/\text{\AA} = 2,070 - 1,397 \cdot 10^{-2} \cdot P/\text{GPa} \quad \text{für } \text{GaN}_{0,015}\text{Sb}_{0,985}.$$

In Abb. 6.16 sind nun alternativ zu Abb. 6.14 die Bindungslängenabhängigkeiten der Kraftkonstanten unter Verwendung dieser Formeln gezeigt. Auch die Werte für GaN sind aufgeführt. Hier liegen aufgrund der Berücksichtigung der starken lokalen Gitterverzerrungen die Datenpunkte für Ga(N,P) und Ga(N,As) recht gut auf einer gemeinsamen Kurve. Dabei scheint die Punktmenge des Ga(N,As) diejenige des Ga(N,P) bei der Verringerung der Bindungslänge, also bei Druckerhöhung, von unten kommend zu schneiden. Hier sind jedoch die Unsicherheiten in der Druckbestimmung bei Experimenten in Diamantstempelzellen mit flüssigen Druckmedien zu bedenken, die leicht eine Abweichung in dem beobachteten Maße bewirken können. Die Punkte für Ga(N,P), Ga(N,As) und Ga(N,Sb) jeweils bei Normaldruck liegen ebenfalls auffällig nahe an einer gemeinsamen Geraden, die zur Verdeutlichung aufgeführt ist. Hierdurch wird im Nachhinein die Zuordnung der Lokalmode in Ga(N,Sb) nochmals bestärkt. Die Verbindung der Normaldruck-Datenpunkte für die drei Materialien zeigt einen steileren Verlauf als die bei Druckerhöhung gewonnenen Punktmengen von Ga(N,P) und Ga(N,As). Daraus kann man schließen, daß eine Längenvariation der N-Ga-Bindung, die durch Variation des äußeren Druckes herbeigeführt wird, sich quantitativ anders auswirkt als eine solche, die auf eine Veränderung des umgebenden Wirtsmaterials zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis ist einsichtig, weil beim Übergang von einem Wirtskristall zum anderen die Atomsorte auf der Schale der übernächsten Nachbarn ausgetauscht wird. Dabei wird sich wegen der unterschiedlichen Elektronenverteilungen der verschiedenen Gruppe-V-Wirtsatome auch die Elektronendichte an der für die Lokalmode relevanten N-Ga-Bindung, und damit deren Kraftkonstante verändern. Die Kraftkonstanten aus den Lokalmode der hydrostatisch komprimierten Ga(N,P)- und Ga(N,As)-Kristallen liegen bei gleicher Bindungslänge oberhalb derjenigen aus den TO-Phononen der beiden GaN-Modifikationen. Dies könnte daran liegen, daß das N-Atom in den ternären Materialien, wo es nahezu ausschließlich von weniger elektronegativen Atomen umgeben ist, eine größere Elektronendichte in seinen

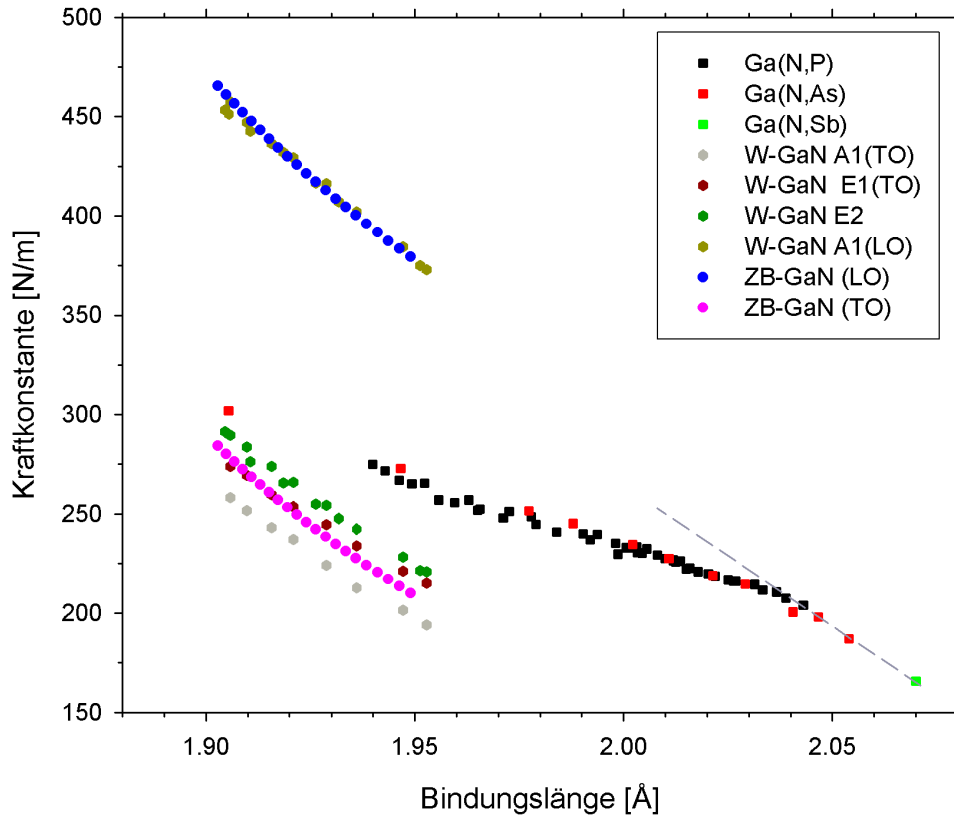


Abbildung 6.16: Zusammenhang zwischen der Kraftkonstante und der Länge der Ga-N-Bindung in unterschiedlichen Wirtskristallen unter Berücksichtigung lokaler Gitterrelaxation in den ternären Materialien. Die zu Normaldruck gehörigen Punkte von Ga(N,Sb), Ga(N,As) und Ga(N,P) sind zur Verdeutlichung durch eine gestrichelte Gerade verbunden.

Bindungen anhäufen kann als in GaN, wo bereits die übernächsten Nachbarschalen mit dem selben Element besetzt sind. In den ternären Kristallen könnte dies zu einer zusätzlichen Versteifung der Bindungen und somit zu einem vergrößerten D führen. So fand A. M. Teweldeberhan in DFT-Rechnungen geordneter Ga(N,As) Superzellen, daß sich für unterschiedliche Superzellengrößen, also für unterschiedliche N-Konzentrationen, keine genau gleichen Abhängigkeiten $\omega(b)$ ergeben. Vielmehr wird $\omega(b)$ für wachsendes x bei gleichem b kleiner, was nahelegt, daß auch in der theoretischen Modellierung eine Aufweichung der Ga-N-Bindung durch Annäherung weiterer N-Atome stattfindet. Zusätzlich ist zu bedenken, daß die Näherung, nach der die LVM ausschließlich am N-Atom lokalisiert ist, in der Realität nicht vollkommen erfüllt ist. Ein geringes Mitschwingen der umgebenden Ga-Atome bewirkt faktisch eine zu große angenommene Masse bei der Berechnung von D nach Gl. 6.2 und somit ein zu

großes $D(b)$. Tatsächlich haben die DFT-Rechnungen gezeigt, daß die umgebenden Ga-Atome typischerweise noch etwa 4% der Schwingungsamplitude der N-Atome tragen [Teweldeberhan2007].

6.1.3 Einfluß der Wasserstoffimplantation auf die Gittereigenschaften

Die nachträgliche Implantation von Wasserstoff- (H-) bzw. Deuterium- (D-)Atomen in Ga(N,As) und Ga(N,P)-Kristalle bringt massive Veränderungen der Gittereigenschaften mit sich. So konnte durch Röntgenstreuung nachgewiesen werden, daß in pseudomorph auf GaAs-Substraten abgeschiedenem Ga(N,As) die Verspannung ihren Charakter von tensil im unbehandelten Zustand nach kompressiv im hydrogenierten Zustand ändert [Klar2003]. Ein analoges Verhalten wurde für Ga(N,P) auf GaP-Substraten beobachtet [Buyanova2004b]. Dies schlägt sich auch in Ramanspektren in Form einer Blauverschiebung des LO-Wirtsphonons nieder. Wie in Abschnitt 7.4 ausführlicher diskutiert wird, bewirkt die H-Implantation elektronisch eine gleichsam vollständige Wiederherstellung der Bandlückenenergie von binärem GaAs. Dabei wird die durch den N-Einbau verursachte starke Rotverschiebung der Bandlücke aufgehoben. Das Verschwinden der bekannten GaN-artigen Lokalmode zeigt die Spaltung von Ga-N-Bindungen unter dem Einfluß der H-Atome und ist Ausdruck der Tatsache, daß H in Ga(N,As) selektiv diese Bindungen angreift. Analoge Beobachtungen wurden für Ga(N,P) berichtet [Buyanova2004b]. Es konnten, ebenfalls durch Schwingungsspektroskopie, unterschiedliche N-H-Komplexe nachgewiesen werden, in denen H im Ga(N,As)-Gitter vorliegt [Capizzi2003]. Eine eindeutige Interpretation der in Raman- und IR-Spektren beobachteten Moden und damit die genaue Kenntnis der beteiligten Komplexe steht noch aus. Sicher ist jedoch, daß sich neben einem nicht endgültig identifizierten N-H-Komplex molekularer Wasserstoff (H_2) in das Gitter einbaut. Letzterer wurde auch in binärem GaAs nach Bestrahlung mit H- bzw. D-Plasma ramanspektroskopisch nachgewiesen [Vetterhöffer1996]. Bekannt ist außerdem, daß der Einbau der H-Atome in das Kristallgitter thermisch reversibel ist [Polimeni2002]. Detaillierte Untersuchungen zu den Auswirkungen des Temperns auf elektronische Eigenschaften und Gittereigenschaften in Ga(N,As):H, bzw. in der deuterierten Variante Ga(N,As):D, wurden durch Bisognin *et al.* durchgeführt [Bisognin2006]. Mit Hilfe von *in-situ* während des Tempervorganges aufgenommenen

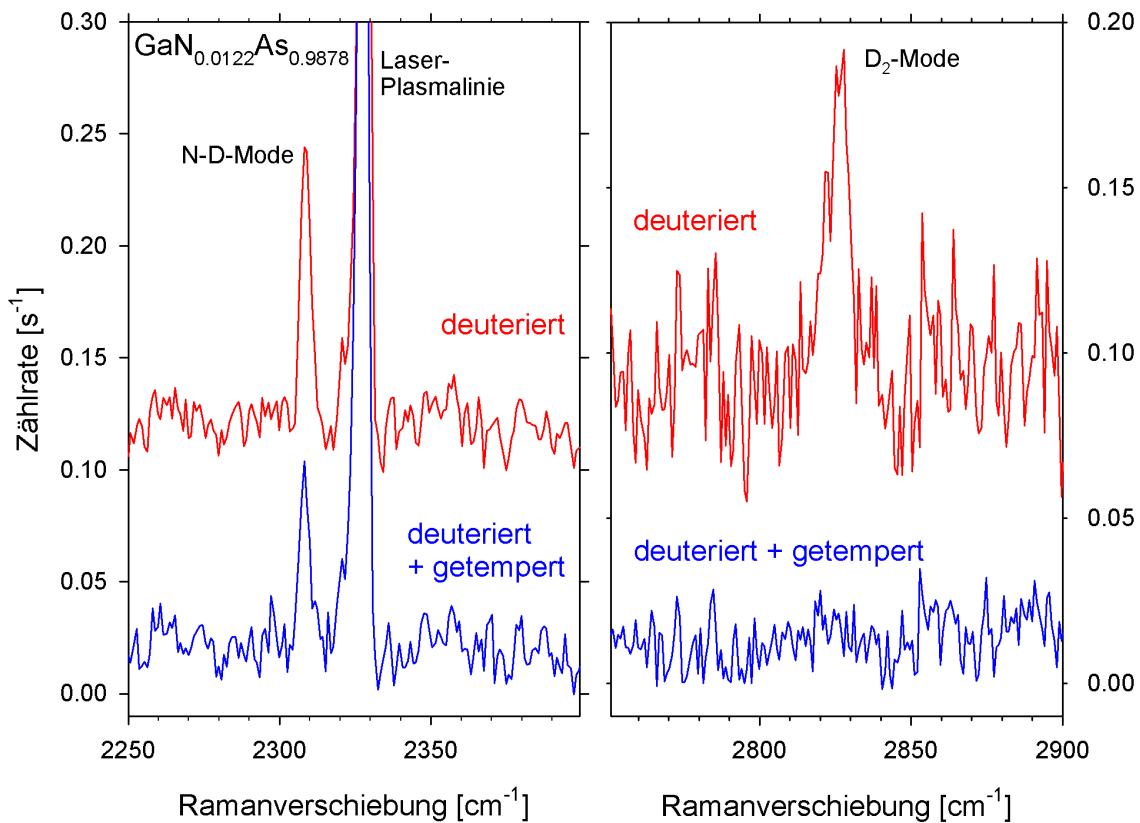


Abbildung 6.17: Zimmertemperatur-Ramanspektren einer deuterierten $\text{GaN}_{0,0122}\text{As}_{0,9878}$ -Schicht (Ionendosis $D = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) vor und nach dem Ausheizen bei 250°C mit einer Dauer von 12,7 Stunden.

Röntgendiffraktogrammen stellte sich heraus, daß bereits eine Ausheiztemperatur von 250°C innerhalb einer Zeitspanne von etwa einem halben Tag die kompressive Gitterverspannung nahezu komplett aufhebt. Dagegen zeigte das Photolumineszenzspektrum der getemperten Probe noch immer die vollständige Aufhebung der durch N induzierten Bandlückenverschiebung. Dies bedeutet, daß für die elektronische Passivierung der N-Atome ein thermisch stabilerer Komplex verantwortlich ist als für die Vorzeichenänderung der epitaktischen Verspannung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden an den durch Bisognin *et al.* untersuchten Proben ergänzende Messungen zur Ramanstreuung durchgeführt. In Abb. 6.17 sind die beiden charakteristischen Frequenzbereiche der Ramanspektren einer 223 nm dicken deuterierten $\text{GaN}_{0,0122}\text{As}_{0,9878}$ -Schicht vor und nach moderatem Tempern dargestellt. Die D-Ionendosis betrug dabei $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, und das Ausheizen wurde bei einer Temperatur von 250°C für eine Dauer von 12,7 Stunden durchgeführt. Im Spektrum der deuterierten Probe erkennt man bei 2827 cm^{-1} ein Signal, das nach dem Ausheizen nicht

mehr detektiert wird. Die Frequenz dieser Schwingung verhält sich zur Frequenz der von uns in [Klar2003] beobachteten Mode interstitieller H_2 -Moleküle wie 1:1,38. Dieses Verhältnis entspricht dem von Vetterhöffer *et al.* angegebenen Frequenzverhältnis zwischen äquivalenten D_2 - und H_2 -Schwingungsmoden in binärem GaAs. Somit handelt sich bei dem Signal bei 2827 cm^{-1} um die Schwingung interstitieller D_2 -Moleküle in der $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$ -Schicht. In dem niederenergetischen Fenster der Abbildung ist neben einem unveränderlichen Artefakt bei 2328 cm^{-1} , das von einer Plasmalinie des Anregungslasers stammt, eine Mode bei 2309 cm^{-1} erkennbar, die nach dem Tempern lediglich leicht abgeschwächt erscheint. Wir beobachteten eine Ramanmode bei 3111 cm^{-1} , die einem N-H-Komplex von nicht abschließend geklärter Natur zugeordnet wurde [Klar2003], da die Frequenz in einem Bereich liegt, der typisch für an leichte Elemente wie N oder O gebundene H-Atome ist [Müller1981]. Das Frequenzverhältnis der beiden letztgenannten Schwingungen beträgt 1:1,347, was sehr genau dem durch Jiang *et al.* bestimmten Verhältnis zwischen einer N-D und einer N-H-Mode entspricht, die dort bei tiefer Temperatur in IR-Absorptionsspektren beobachtet wurden [Jiang2004]. Daher ist die hier detektierte Mode bei 2309 cm^{-1} mit hoher Wahrscheinlichkeit das durch den Isotopeneffekt verschobene Äquivalent dieser N-H-Mode. Das gemeinsame Verschwinden des Signals der D_2 -Schwingungsmode im Ramanspektrum und der kompressiven Verspannung legt die Interpretation nahe, daß molekularer Wasserstoff für die über die Gitterkonstante von GaAs hinausgehende Gitteraufweitung verantwortlich ist. Die nur leicht durch Tempern abgeschwächte H-D-Mode sollte hingegen zu dem elektronisch aktiven N-D-Komplex gehören, der die durch N induzierten Bandstrukturänderungen aufhebt. Da der N-D- bzw. N-H-Komplex eine höhere thermische Stabilität aufweist als der interstitielle Wasserstoff, ergibt sich die Möglichkeit, in verdünnt-stickstoffhaltigen III-V-Halbleitern die Verspannung in gewissen Grenzen unabhängig von der Bandlückenenergie abzustimmen.

An $\text{Ga}(\text{N},\text{P})$ wurden ebenfalls ramanspektroskopische Untersuchungen zur Veränderung der lokalen Umgebung der N-Atome durch Hydrogenierung durchgeführt. Hier konnten bisher keine N-H-Schwingungsmoden nachgewiesen werden. In Abb. 6.18 sind exemplarisch Ramanspektren einer $\text{GaN}_{0,011}\text{P}_{0,989}$ -Schicht vor und nach der Hydrogenierung, sowie einer unbehandelten binären GaP-Schicht gezeigt. Diese Spektren wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Peter J. Klar an der Universität Gießen aufgenommen. Man erkennt hier eine lediglich partielle Unterdrückung des Signals der N-Lokalmode, im Gegensatz zu $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$, wo dieses

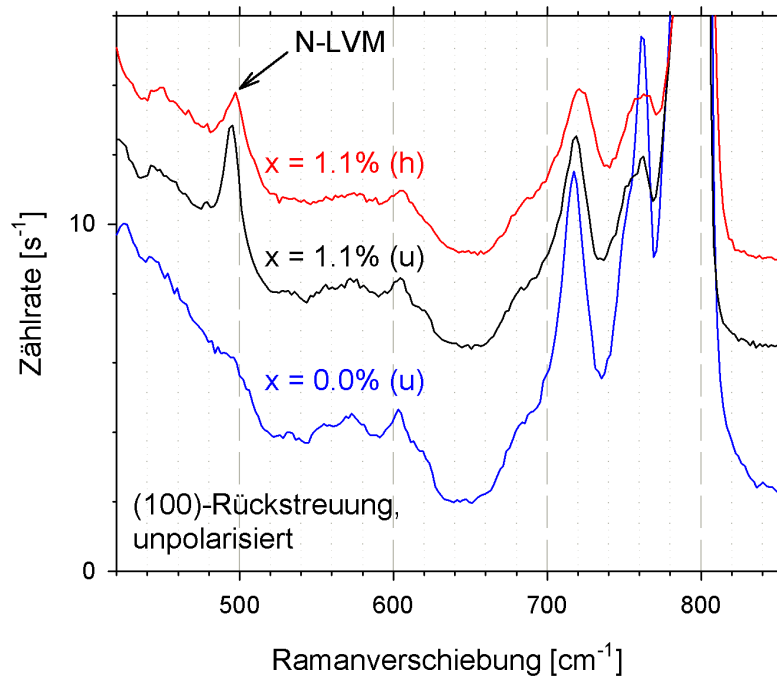


Abbildung 6.18: Zimmertemperatur-Ramanspektren einer $\text{GaN}_{0,011}\text{P}_{0,989}$ -Schicht im unbehandelten Zustand (schwarz) sowie nach der Hydrogenierung mit einer Ionendosis von $2,95 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (rot). Zum Vergleich (blau) ist das Spektrum einer unbehandelten binären GaP-Schicht aufgeführt. Zur Anregung wurde 325 nm-Laserlicht benutzt.

vollständig verschwindet. In Abschnitt 7.4 wird gezeigt, daß das Verbleiben eines Teils der Ramanintensität der LVM nach der Hydrogenierung mit einer ebenso unvollständigen Auslöschung der optisch aktiven elektronischen Störstellenzustände in $\text{Ga}(\text{N},\text{P})$ korreliert ist.

6.2 Der quaternäre III-V-Halbleiter $(\text{Al},\text{Ga})(\text{N},\text{As})$

6.2.1 Das Wirtsgitter und die Gitterphononen

Es wurde eine Serie epitaktischer $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten mit N-Konzentrationen x zwischen 0% und 3% untersucht [Güngerich2006]. Die in diesem Abschnitt gezeigten Ramanspektren wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Joachim Wagner am Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik in Freiburg i. Br. aufgenommen. Ergänzende FTIR-Messungen wurden gemeinsam mit der Gruppe von Prof. Hans Christian Alt an der Fachhochschule München durchgeführt.

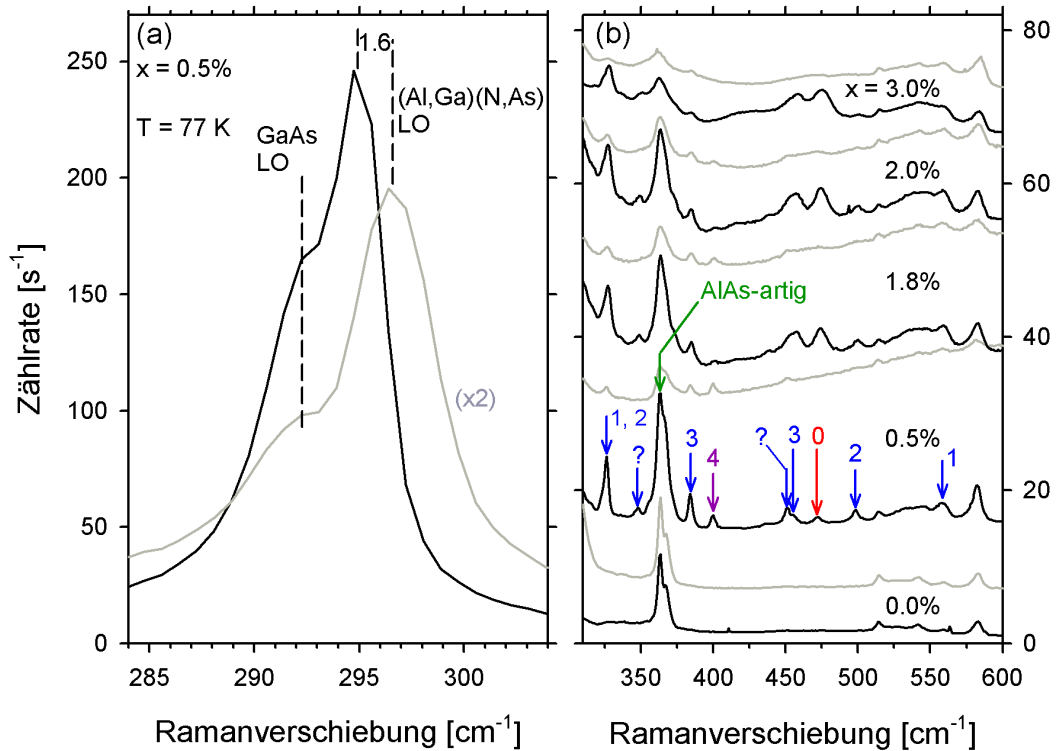


Abbildung 6.19: Ramanspektren bei $T = 77\text{ K}$ von $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten im unbehandelten (schwarz) sowie im hydrogenierten Zustand (grau; Ionendosis $D = 3 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-2}$). Angeregt wurde mit 568,2 nm-Laserlicht in unpolarisierter Rückstreugeometrie.

(a) Frequenzbereich des GaAs-artigen LO-Phonons am Beispiel der Probe mit $x = 0,5\%$.

(b) Frequenzbereich der Streusignale zweiter Ordnung und der Lokalmodes. Die natürlichen Zahlen m , mit denen die Signale bezeichnet sind, geben eine Zuordnung zu N-Komplexen der Form $\text{N-Al}_m\text{Ga}_{4-m}$ nach [Teweldeberhan2007].

In Abb. 6.19a ist exemplarisch das bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit 568,2 nm-Laseranregung aufgenommene Ramanspektrum einer $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_{0,005}\text{As}_{0,995}$ -Schicht im Frequenzbereich des LO-Wirtsphonons dargestellt. Zusätzlich zum Spektrum der unbehandelten Probe ist auch das nach der Hydrogenierung aufgenommene gezeigt, das später detailliert diskutiert wird. Man erkennt in beiden Kurven eine Doppelpeakstruktur. Bei dem unveränderlich bei $291,6\text{ cm}^{-1}$ verharrenden Signal handelt es sich um das LO-Phonon des GaAs-Substrates, das aufgrund der mit 100 nm relativ geringen Dicke der epitaktischen Schicht detektiert werden kann. In Ramanspektren, die mit höherenergetischem Licht

(514,5 nm) angeregt wurden und die hier nicht gezeigt werden, ist dieses Signal nicht vorhanden, weil mit sinkender Wellenlänge die Absorption in der Schicht ansteigt. Das intensivere Signal bei 294,9 nm gehört zu dem GaAs-artigen LO-Phonon der (Al,Ga)(N,As)-Schicht. Eine signifikante Abhängigkeit der LO-Phononenfrequenz von x wurde in der Serie der Spektren der unbehandelten Proben (hier nicht gezeigt) nicht beobachtet. Somit geht die Frequenzverschiebung relativ zum GaAs-Substrat wohl hauptsächlich auf den Al-Einbau zurück. Die epitaktische Verspannung ist in diesem Falle wegen der sehr ähnlichen Gitterkonstanten von AlAs und GaAs gering und kann kaum Einfluß auf die Phononenfrequenz haben.

6.2.2 Die lokale Umgebung der Stickstoffatome

Die Ramanspektren der gesamten $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -Probenserie im Frequenzbereich oberhalb der GaAs-artigen Phononen sind in Abb. 6.19b gezeigt. Wie für das Al-freie Materialsystem Ga(N,As) (siehe Abb. 6.1), ist auch hier der Wellenzahlbereich zwischen 510 und 590 cm^{-1} durch Streuung zweiter Ordnung an den Wirtsphononen dominiert. Das intensive Signal bei 363 cm^{-1} ist nicht nur an den N-haltigen Schichten detektierbar, sondern auch an der (Al,Ga)As-Probe. Es ist der AlAs-artigen Schwingung zuzuordnen [Kim1979] und zeigt, daß das ternäre (Al,Ga)As ebenso wie Ga(N,As) ein Zweimodenverhalten zeigt, obwohl Ersteres im Gegensatz zu Letzterem im gesamten Mischungsbereich hergestellt werden kann. Für die unbehandelten Kristalle taucht eine Vielzahl neuer Ramansignale auf, sobald sie N-Atome enthalten. Eines von ihnen, nämlich das mit einer Ramanverschiebung von 473 cm^{-1} , entspricht der Lokalmode des Al-freien Ga(N,As) aus Abb. 6.1. Die Merkmale bei 327, 348, 385, 400, 451, 458, 500 und 556 cm^{-1} sind offenbar durch die gleichzeitige Anwesenheit von Al und N im GaAs-Wirtskristall bedingt. Daher muß es sich um die Schwingungen AlN-artiger oder gemischter GaAlN-artiger Komplexe handeln [Geppert2002]. Eine Zuordnung der beobachteten Moden und die Abschätzung ihrer Ramanaktivitäten gelang kürzlich durch DFT-Berechnungen geordneter (Al,Ga)(N,As)-Superzellen [Teweldeberhan2007]. Demnach gehören die beiden Signale bei 327 (326) und 556 (556) cm^{-1} (theoretische Werte in Klammern) zur Konfiguration N-AlGa₃. Das Signal bei 327 (326) cm^{-1} gehört gleichzeitig zu der Konfiguration N-Al₂Ga₂. Von Letzterer stammt auch das Merkmal bei 500 (507) cm^{-1} . Eine weitere theoretisch berechnete Mode dieses Komplexes bei 364 cm^{-1} bleibt in den Ramanspektren unsichtbar, weil sie

durch den starken Peak der AlAs-artigen Mode bei 363 cm^{-1} überdeckt wird. Auf die Konfiguration N-Al₃Ga gehen die Signale bei 385 (384) und 458 (456) cm^{-1} zurück, während der N-Al₄-Komplex mit seiner tetraedrischen Symmetrie nur ein einziges Signal bei 400 (410) cm^{-1} erzeugt. Der Ursprung der Merkmale bei 348 und 451 cm^{-1} bleibt im Rahmen dieser Beschreibung ungeklärt. Der Übergang von Al_{0,05}Ga_{0,95}N_{0,005}As_{0,995} nach Al_{0,05}Ga_{0,95}N_{0,03}As_{0,97} bewirkt einen signifikanten Intensitätsanstieg der GaN-artigen relativ zu den AlN- bzw. GaAlN-artigen Lokalmode. Im Gegenzug wird die AlAs-artige Mode deutlich schwächer. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, daß N-Atome beim Kristallwachstum Al-reiche Umgebungen bevorzugen. Bei dem Al-Gehalt von $y = 5\%$ in den studierten Proben werden die Al-Atome bereits bei niedrigen N-Konzentrationen aufgebraucht sein, so daß zusätzliche N-Atome wieder in die N-Ga₄-Konfiguration ausweichen müssen. Die Präferenz von N zur Bindung an Al-Atome wurde durch Geppert *et al.* mit der Betrachtung von Bindungsenergien erklärt. So beträgt die Energie einer N-Al-Bindung 2,88 eV, während sich die Energie der N-Ga-Bindung lediglich auf 2,24 eV beläuft [Harrison1980]. Bezüglich der Statistik des N-Einbaus unterscheidet sich (Al,Ga)(N,As) damit erheblich von (Ga,In)(N,As), wo die Energie der N-In-Bindung mit nur 1,93 eV kleiner ist als diejenige der N-Ga-Bindung. In Ga-reichen (Ga,In)(N,As)-Kristallen wurden im ungetemperten Zustand zwar N-Lokalmode von In-haltigen Nächste-Nachbar-Konfigurationen gefunden. Diese waren jedoch, wie es die geringe Energie der N-In-Bindung vermuten läßt, relativ schwach ausgeprägt [Wagner2001, Kurtz2001, Geppert2002]. Nach einem Ausheizen deutlich oberhalb der Wachstumstemperatur wurde ein kräftiger Intensitätsanstieg der InN-artigen Lokalmode beobachtet. Das nachträgliche Tempern bewirkt somit Umlagerungsprozesse im Kristall, so daß In-reiche Umgebungen der N-Atome gebildet werden. Dies ist konform mit der Beobachtung einer ungewöhnlichen Blauverschiebung des Photolumineszenzspektrums nach dem Ausheizen, die durch das Auftreten unterschiedlich großer Bandlücken für unterschiedliche Nächste-Nachbar-Umgebungen der N-Atome erklärt werden konnte [Klar2001]. Die Zufuhr von Aktivierungsenergie in Form von Wärme treibt die N-Atome im Volumenkristall in In-reiche Umgebungen, obwohl die einzelne N-In-Bindung energetisch gegenüber der N-Ga-Bindung benachteiligt ist. Dieses Verhalten ist als Abbau von Verspannungsenergie zu verstehen. Da das In-Atom einen größeren Durchmesser als das Ga-Atom hat, das N-Atom jedoch kleiner ist als das As-Atom, wird eine N-In-Einheit das Gitter weniger stark verspannen als eine N-Ga-Einheit.

Somit bewirkt der Austausch eines Ga-Atoms gegen ein In-Atom am N-Zentrum eine Stabilisierung des Kristalls, obwohl dabei chemische Bindungsenergie verloren geht. Die Tatsache, daß die massive Ausbildung von N-In-Bindungen beim Kristallwachstum selbst noch ausbleibt, wurde mit den dabei herrschenden Nichtgleichgewichtsbedingungen erklärt, die einem auf der Oberfläche abgeschiedenen N-Atom einen nachträglichen Platzwechsel erschweren.

6.2.3 Einfluß der Wasserstoffimplantation auf die Gittereigenschaften

Auch im quaternären (Al,Ga)(N,As) wurden die Veränderungen lokaler und globaler Eigenschaften des Kristallgitters durch nachträgliche Implantation von H-Atomen untersucht.

Im Ramanspektrum in Abb. 6.19a erkennt man eine leichte Blauverschiebung des LO-Phonons der $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_{0,005}\text{As}_{0,995}$ -Schicht durch die Hydrogenierung um $1,6\text{ cm}^{-1}$. Dies weist auf eine Änderung des Verspannungszustandes des epitaktischen Kristalls in kompressiver Richtung hin und entspricht qualitativ dem Verhalten von Al-freiem Ga(N,As), wo die H-Atome das Gitter erheblich aufweiten. Noch deutlichere Veränderungen durch H-Implantation bemerkt man in den Ramanspektren bei höheren Frequenzen (Abb. 6.19b). Die GaN-artige Lokalmode bei 473 cm^{-1} verschwindet nahezu vollständig. Somit werden offenbar die Bindungen der NGa_4 -Einheiten bevorzugt durch die H-Atome gespalten. Ebenso werden auch die GaAlN-artigen Schwingungen bei 451 , 458 und 500 cm^{-1} weitgehend ausgelöscht. Andererseits verlieren die GaAlN-artigen Moden bei 327 und 385 cm^{-1} nur graduell an Intensität. Das Signal der AlAs-artigen Mode bei 363 cm^{-1} erfährt im N-freien Kristall keine Abschwächung durch Hydrogenierung, während seine Intensität in allen N-haltigen Proben deutlich abnimmt. Dies kann als Bestätigung dafür angesehen werden, daß zu diesem Peak tatsächlich auch die theoretisch vorhergesagte Mode des Komplexes $\text{N-Al}_2\text{Ga}_2$ beiträgt. Letzterer wird nämlich, wie die Intensitätsverluste seiner weiteren Moden bei 327 und 500 cm^{-1} belegen, in erheblichem Maße durch die H-Atome angegriffen. Am geringsten ist die relative Abschwächung der Mode der N- Al_4 Konfiguration bei 400 cm^{-1} . Offenbar ist also der Komplex ohne Ga-Atome am stabilsten gegen eine Reaktion mit den H-Atomen. Ein klarer Trend, etwa eine monoton wachsende relative Abschwächung der Moden mit sinkendem m der zugehörigen

N-Al_mGa_{4-m}-Komplexe, läßt sich jedoch aus den Ramanspektren nicht ableiten. Der Verbleib einiger N-Lokalmoden nach der Implantation deutet darauf hin, daß gewisse GaAlN-Komplexe in einem geringeren Ausmaß durch die Hydrogenierung angegriffen werden. In Abschnitt 7.4 wird gezeigt, daß die Resistenz einiger N-Komplexe gegen die Behandlung mit H-Atomen sich auch in den elektronischen Eigenschaften der Kristalle widerspiegelt.

Überraschenderweise wurden, im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen an Ga(N,As):H [Klar2003, Capizzi2003], weder in Raman-, noch in FTIR-Absorptionsspektren der (Al,Ga)(N,As):H-Proben Anzeichen hochfrequenter N-H-Lokalmoden gefunden. Somit kann hier keine Aussage über die Art von Komplexen getroffen werden, in denen sich die H-Atome in das Gitter dieses Materials einlagern.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden statische und dynamische Gittereigenschaften einiger verdünnt-stickstoffhaltiger III-V-Halbleiter untersucht. Das Zweimodenverhalten dieser Klasse von Mischkristallen, das für Ga(N,As) und Ga(N,P) bereits bekannt war, wurde auch für Ga(N,Sb) experimentell bestätigt. Die globalen Schwingungseigenschaften des Kristallgitters zeigen sich in den hier untersuchten Materialien weitgehend unbeeinflusst durch den Stickstoffeinbau. Es wurde sowohl experimentell durch EXAFS-Untersuchungen als auch theoretisch durch VFF-Rechnungen eine starke lokale Gitterverzerrung in der Umgebung der substitutionellen N-Atome gefunden. Durch Kombination dieser Erkenntnisse mit den Ergebnissen druckabhängiger Ramanspektroskopie der lokalen Stickstoffmode, konnte ein materialübergreifender Zusammenhang zwischen der Kraftkonstanten der N-Ga-Bindung und ihrer Länge aufgestellt werden. Für die quaternären Systeme (Al,Ga)(N,As) und (Ga,In)(N,As) zeigt sich ein kompliziertes Wechselspiel zwischen chemischer Bindungsenergie und Verspannungsenergie, welches die Bindungswahrscheinlichkeiten der N-Atome an die beiden vorhandenen Gruppe-III-Spezies bestimmt. Ebenso ist die Spaltung von Bindungen am N-Atom durch implantierten Wasserstoff stark vom ursprünglichen Bindungspartner des N-Atoms im unbehandelten Kristall abhängig. Des weiteren wurde durch Ramanspektroskopie die Existenz zweier thermisch unterschiedlich stabiler Wasserstoffkomplexe in Ga(N,As):H bestätigt. Der eine ist für die Gitteraufweitung und der andere für die elektronische Passivierung der N-Atome verantwortlich.

7. Elektronische Zustände in Ga(N,As)- und Ga(N,P)-basierten Mischkristallen

In diesem Kapitel werden die Einflüsse des Stickstoffeinbaus auf die Struktur der elektronischen Energieniveaus in den verdünnt-stickstoffhaltigen III-V-Halbleitern Ga(N,As) und Ga(N,P) besprochen. Dazu werden in Abschnitt 7.1 die Lumineszenzeigenschaften beider Materialien vorgestellt. Danach werden in Abschnitt 7.2 die Untersuchungen zur elektronischen Zustandsdichte und zum Charakter der tiefsten unbesetzten Zustände vorgestellt, in denen sich zwischen den beiden miteinander verglichenen Materialsystemen prinzipielle Unterschiede zeigen. Die experimentellen Ergebnisse zum Materialsystem Ga(N,As) wurden darin von Heiko Grüning im Rahmen seiner Diplom- und Doktorarbeit erzielt, während die gezeigten Resultate zum Materialsystem Ga(N,P), soweit nicht anders erwähnt, durch den Autor der vorliegenden Arbeit gewonnen wurden. Abschnitt 7.3 stellt die Grundzüge einer in der Gruppe von Prof. Eoin P. O'Reilly entwickelten Theorie vor, mit der wichtige elektronische Eigenschaften von Ga(N,As) und Ga(N,P) einheitlich beschrieben werden können. Abschließend widmet sich Abschnitt 7.4 den Veränderungen der elektronischen Zustände, die in Ga(N,As), im verwandten (Al,Ga)(N,As) sowie in Ga(N,P) durch die nachträgliche Implantation von Wasserstoff herbeigeführt werden.

7.1 Lumineszenzeigenschaften von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$

Aufgrund der unterschiedlichen Bandlückeneigenschaften der Wirtsmaterialien sowie der unterschiedlichen energetischen Anordnungen der Störstellenniveaus ist zu erwarten, daß sich die Lumineszenzcharakteristika der beiden betrachteten Materialsysteme stark voneinander unterscheiden. Binäres GaAs weist bei tiefer Temperatur eine direkte fundamentale Bandlücke von 1,52 eV auf [Sturge1962], und zeigt folglich eine kräftige Photolumineszenzbande (PL-Bande) bei dieser Energie [Ashen1975]. Frühere Untersuchungen der zum Leitungsband resonanten N-Störstellenzustände in GaAs wurden im Dotierbereich bei hohen hydrostatischen Drücken durchgeführt, weil das PL-Spektrum von schwach dotiertem GaAs:N keine von den Störstellen herrührenden Signale enthält. Durch die im Vergleich mit der

Leitungsbandkante geringe druckabhängige Verschiebung der N-Zustände, bewegen sich Letztere in die Bandlücke, so daß von etwa 24 kbar an auch das isolierte Stickstoffniveau unterhalb der Bandkante liegt, was die Form des PL-Spektrums drastisch verändert [Wolford1984]. Die Lichtemission wird dann von einem Dublett scharfer Null-Phononen-Linien des eigentlichen N-Zustandes, sowie von den zugehörigen akustischen und optischen Phononenwiederholungen dominiert. Die schwache Druckabhängigkeit des N-Niveaus ist Ausdruck der starken Lokalisierung der zugehörigen elektronischen Wellenfunktion, welche wiederum auf eine starke Störung des Kristalls durch den Stickstoffeinbau schließen läßt. Durch Extrapolation auf Normaldruck wurde die Position des N-Zustandes bei tiefer Temperatur etwa 180 meV oberhalb der Leitungsbandkante gefunden. In $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ mit Konzentrationen um 10^{17} cm^{-3} ($x \approx 5 \cdot 10^{-6}$) bilden sich N-Paar- und-Clusterzustände in einem Energiebereich von 150 meV unterhalb des isolierten N-Zustandes aus [Liu1990a]. Einige Phononenwiederholungen dieser Niveaus erstrecken sich in die Bandlücke und tragen daher zur PL unter Atmosphärendruck bei. Jedoch ist in diesem Konzentrationsbereich noch keine N-induzierte Verschiebung der Bandlückenlumineszenz beobachtbar. Die Vergrößerung der N-Konzentration über 10^{18} cm^{-3} ($x \geq 5 \cdot 10^{-5}$) hinaus führt schließlich zu der eingangs erwähnten Rotverschiebung der Bandlücke [Kondow1994, Weyers1992, Makimoto1997, Pozina1998, Bi1997, Grüning1999, Perkins1999]. Dies wird in Abb. 7.1 deutlich, wo exemplarisch die PL-Spektren dreier $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Proben mit x im Sub-Prozentbereich bei atmosphärischem Druck dargestellt sind. Die Schichten mit den beiden niedrigeren Konzentrationen zeigen unterhalb der Bandlückenlumineszenz zusätzliche scharfe Linien, die als LO-Phononenwiederholungen von N-Clusterzuständen gedeutet werden können [Liu1990a]. Im Gegensatz dazu, besteht das Spektrum des Materials mit $x = 0,21\%$ nur mehr aus der breiten, stokes-verschobenen Emissionsbande der fundamentalen Bandlücke. Oberhalb der Energie des Bandlückensignals sind jeweils keine Clusterzustände zu sehen, da die Elektronen aus diesen Zuständen zunächst nichtstrahlend zur Leitungsbandkante relaxieren und erst dann strahlend rekombinieren. Wie durch die horizontalen Balken in der Abbildung angedeutet wird, wiederholt sich eine im Wesentlichen aus drei Peaks bestehende Signalgruppe, die jeweils um ein ganzzahliges Vielfaches der GaAs-LO-Phononenenergie von 35 meV verschoben ist. Die Gruppen sind hier mit $(n+1)\text{LO}$, $n\text{LO}$, bzw. $(n-1)\text{LO}$ bezeichnet, obwohl der durch n gegebene energetische Abstand von dem zugehörigen Null-Phononenübergang für die drei einzelnen Peaks einer Gruppe

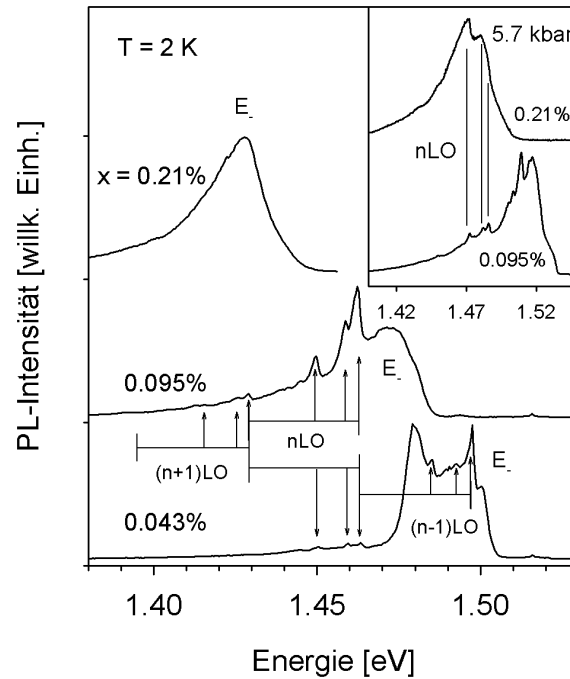


Abbildung 7.1: Photolumineszenzspektren dreier $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten mit unterschiedlichen Stickstoffkonzentrationen x bei atmosphärischem Druck. Die Spektren wurden bei $T = 2 \text{ K}$ mit einer Laseranregung von 718 nm ($1,73 \text{ eV}$) aufgenommen. Der Einschub gibt die PL-Spektren ($T = 2 \text{ K}$ mit $514,5 \text{ nm}$ ($2,41 \text{ eV}$) Laseranregung) bei einem hydrostatischen Druck von $5,7 \text{ kbar}$ wieder.

nicht notwendigerweise gleich sein muß, da sich die lokalisierten Zustände über einen Energiebereich von etwa 150 meV erstrecken. Auch kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich in dem betrachteten Konzentrationsbereich bereits noch tiefer gelegene Clusterzustände bilden, von denen selbst die Null-Phononen-Linien unterhalb der Bandlücke liegen. Wie die vertikalen Pfeile zwischen den Spektren der Proben mit wenig Stickstoff verdeutlichen, sind die Energien der N-artigen Emissionslinien von x unabhängig. Allerdings verändern sich deren Intensitätsverhältnisse mit x und auch innerhalb der mit n bezeichneten Gruppe, was ein Hinweis dafür ist, daß die drei Signale ihren Ursprung in unterschiedlichen Null-Phononen-Linien haben, also aus unterschiedlichen Stickstoffkonfigurationen hervorgehen.

Die durch N induzierte Rotverschiebung der Bandlücke setzt offenbar bereits bei einer Konzentration ein, bei der die Struktur der lokalisierten N-Zustände noch nicht gegenüber dem Dotierbereich verändert wird, d.h. bei der weder deren Energien, noch deren Linienbreiten merklich variieren. Durch die Anwendung hydrostatischen Drucks,

die wiederum die unterschiedlichen Druckverschiebungen von Bandkante und lokalisierten Zuständen ausnutzt, kann sogar nachgewiesen werden, daß die Lokalisierung N-artiger Zustände oberhalb von $x = 0,1\%$ bestehen bleibt. Im Einschub von Abb. 7.1 sind die PL-Spektren der Schichten mit $x = 0,095\%$ und $x = 0,21\%$ bei einem Druck von 5,7 kbar gezeigt. Die durch den Druck in die Bandlücke verschobenen Phononenwiederholungen erscheinen bei $x = 0,21\%$ an der selben spektralen Position wie bei $x = 0,095\%$, jedoch bereits erheblich verbreitert. Weiterhin ergibt sich aus den PL-Messungen unter Variation des hydrostatischen Drucks eine Druckverschiebungsrates der direkten Bandlücke E_c von etwa 8 meV/kbar, die deutlich hinter den für reines GaAs beobachteten 12 meV/kbar zurückbleibt [Klar2000, Liu1990a, Liu1990b, Ma2005]. Weinstein *et al.* zeigten in PL-Experimenten unter hohen Drücken, daß die Wellenfunktionen bestimmter Stickstoffkomplexe (etwa NN_3 -Paare für $x = 0,4\%$, zur Nomenklatur s.u.) aus Symmetriegründen delokalisiert werden und somit in das Leitungsbandkontinuum übergehen [Weinstein2003]. Dieses Ergebnis wird durch Pseudopotential-Rechnungen unter der Verwendung sehr großer Superzellen gestützt [Kent2003].

Im Gegensatz zu GaAs, ändert GaP seine Lumineszenzeigenschaften bei Stickstoffeinbau bereits im stark verdünnten Konzentrationsbereich. Binäres GaP zeigt aufgrund seiner indirekten fundamentalen Bandlücke lediglich eine geringe strahlende Rekombination. Außerdem befindet sich das Störstellenniveau der isolierten N-Atome bei atmosphärischem Druck innerhalb der Bandlücke, stellt also im elektronischen Grundzustand des Kristalls den tiefsten unbesetzten Zustand dar. Somit wird die PL von GaP:N bei kleinen N-Konzentrationen hauptsächlich durch diesen Zustand bestimmt. Es stellt sich heraus, daß Struktur und energetische Verteilung der lokalisierten Zustände (also isolierter N-Zustand, diverse Paarzustände sowie höhere Clusterzustände) im Wesentlichen für beide Wirtsmaterialien, GaAs und GaP, übereinstimmen [Liu1990a].

Die Intensität der PL steigt bereits dann um Größenordnungen an, wenn weit weniger als 0,1% der P-Atome durch N-Atome ersetzt werden. Abb. 7.2 stellt exemplarisch das Tieftemperatur-PL-Spektrum einer durch MOVPE hergestellten GaN_xP_{1-x} -Schicht mit $x = 0,3\%$ dar. Dieses zeigt eine große Vielfalt von Emissionslinien, von denen die energetisch am höchsten gelegene (2,32 eV), die traditionell als „A-Linie“ bezeichnet wird, aus dem Übergang zwischen dem lokalisierten Zustand des isolierten N-Atoms und dem Valenzbandmaximum resultiert [Thomas1965]. Die Linien bei niedrigeren

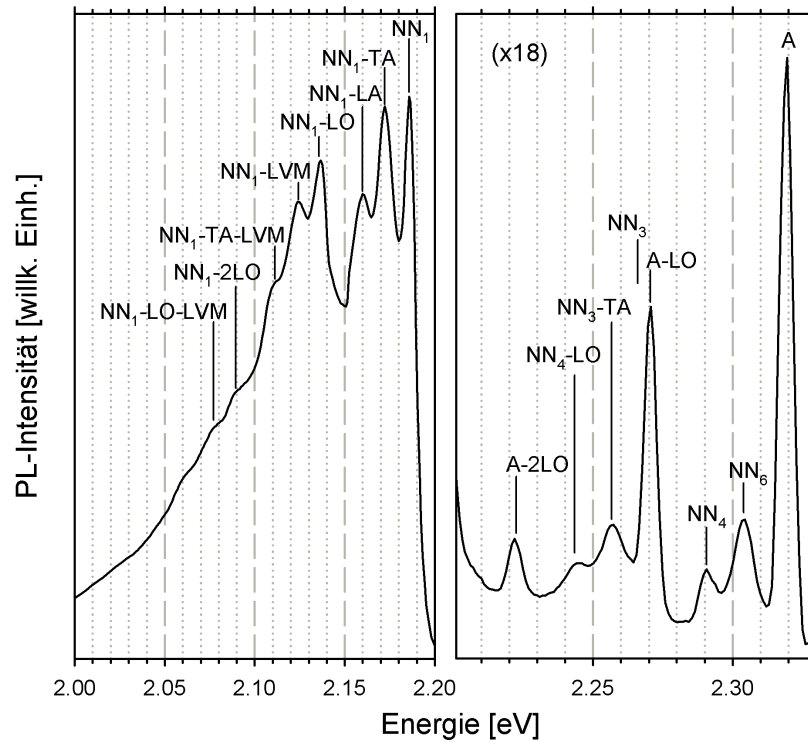


Abbildung 7.2: Photolumineszenzspektrum einer $GaN_{0,003}P_{0,997}$ -Schicht bei $T = 10$ K mit Laseranregung bei 442 nm (2,8 eV). Die Emissionslinien unterschiedlicher N-Zentren sind nach Thomas und Hopfield zugeordnet [Thomas1965]. Zur Verbesserung der Erkennbarkeit ist der höherenergetische Teil des Spektrums vergrößert dargestellt.

Energien zeigen bei Variation der N-Konzentration eine quadratische Abhängigkeit ihrer Absorptionskoeffizienten vom Absorptionskoeffizienten der A-Linie. Daraus wurde geschlossen, daß sie zu N-Paaren mit unterschiedlichen Abständen zwischen den beiden Atomen gehören. Punktförmige Defekte konnten als Ursache dieser Signale auch deshalb ausgeschlossen werden, weil ihre mannigfache Aufspaltung im magnetischen Feld ohne die Annahme einer räumlichen Anisotropie nicht erklärt werden konnte. Im Allgemeinen ist der aus zwei N-Atomen gebildete Potentialtopf um so tiefer und das zugehörige Energieniveau um so niedriger, je näher die beiden Fremdatome einander sind. Die Paare, bzw. die zugehörigen Spektrallinien, werden gewöhnlich als NN_i bezeichnet, wobei $i = 1$ zwei N-Atomen auf unmittelbar benachbarten P-Gitterplätzen zugeordnet wird. Mit sich vergrößerndem i wächst der räumliche Abstand der das Paar bildenden N-Atome, und die Energie des entsprechenden Zustandes steigt, so daß die Energien für große i gegen diejenige der A-Linie konvergieren. Letztere könnte man somit in der Nomenklatur der N-Paare auch als NN_∞ bezeichnen. Obwohl der

beschriebene Trend im Rahmen der von Thomas *et al.* vorgeschlagenen Interpretation insgesamt vernünftig erscheint, wiesen Gil *et al.* nach, daß diese „klassische“ Zuordnung der PL-Linien nicht vollständig korrekt ist [Gil1987]. Sie zeigten, daß der NN_2 -Zustand sich bezüglich seiner druckinduzierten Energieverschiebung [Gil1984] und verspannungsinduzierten Aufspaltung [Gil1986] theoretisch am besten unter der Annahme eines dreiatomigen Komplexes beschreiben läßt.

Weitere Emissionslinien des PL-Spektrums entstehen aus den Phononenwiederholungen der Paarzustände, woran neben optischen und akustischen Phononen des Wirtskristalls auch die Schwingungsquanten der lokalisierten Schwingungsmode (LVM) der N-Störstellen beteiligt sind. Das Auftreten einer LVM wurde für GaN_xP_{1-x} und GaN_xAs_{1-x} bereits in Kapitel 6 schwingungsspektroskopisch nachgewiesen.

Felici *et al.* führten an Proben mit N-Gehalten im Promillebereich detaillierte Untersuchungen zu Energietransferprozessen zwischen unterschiedlichen NN_i -Zentren durch [Felici2005]. Durch PL-Anregungsspektroskopie und temperaturabhängige PL-Spektroskopie entdeckten sie, daß der Beitrag von aus isolierten N-Atomen tunnelnden Exzitonen mit sinkender Emissionsenergie der Paare sinkt, während die Wahrscheinlichkeit für den aufeinanderfolgenden Einfang eines Elektrons und eines Lochs ansteigt.

Die PL-Spektren einer Serie von GaN_xP_{1-x} -Schichten mit $0,15\% \leq x \leq 2,1\%$ sind in Abb. 7.3a dargestellt. Bis zu $x = 0,3\%$ sind die Emissionslinien der verschiedenen lokalisierten Zustände noch ausreichend scharf, um einzeln aufgelöst zu werden. Es sind keine Energieverschiebungen der Signale erkennbar. Jedoch ist bei $x = 0,3\%$ gegenüber $x = 0,15\%$ bereits eine leichte Verbreiterung zu bemerken, welche auf eine zunehmende Wechselwirkung zwischen den Störstellenzentren hindeutet. Bei den höheren N-Konzentrationen sind die Linien nicht mehr auflösbar, da hier bereits kaum noch räumlich isolierte N-Atome oder N-Paare existieren, welche ausreichend weit von anderen Störstellen entfernt sind, um nicht wesentlich mit diesen zu wechselwirken. Man kann diese Tatsache durch eine einfache Betrachtung des mittleren Abstandes zwischen den Störstellen plausibel machen. Bei $x = 1\%$ beträgt der mittlere Abstand zweier Störstellen bei zufälliger räumlicher Verteilung der N-Atome etwa drei kubische Gitterkonstanten a_0 . Der NN_{10} -Paarzustand, bei dem der Paarabstand $2,24 a_0$ beträgt, unterscheidet sich vom isolierten N-Zustand bereits um etwa 6 meV. Geht man davon aus, daß beispielsweise das NN_1 -Niveau bei Annäherung eines weiteren N-Atoms um einen ähnlichen Energiebetrag verschoben wird wie das A-Niveau, so wird die

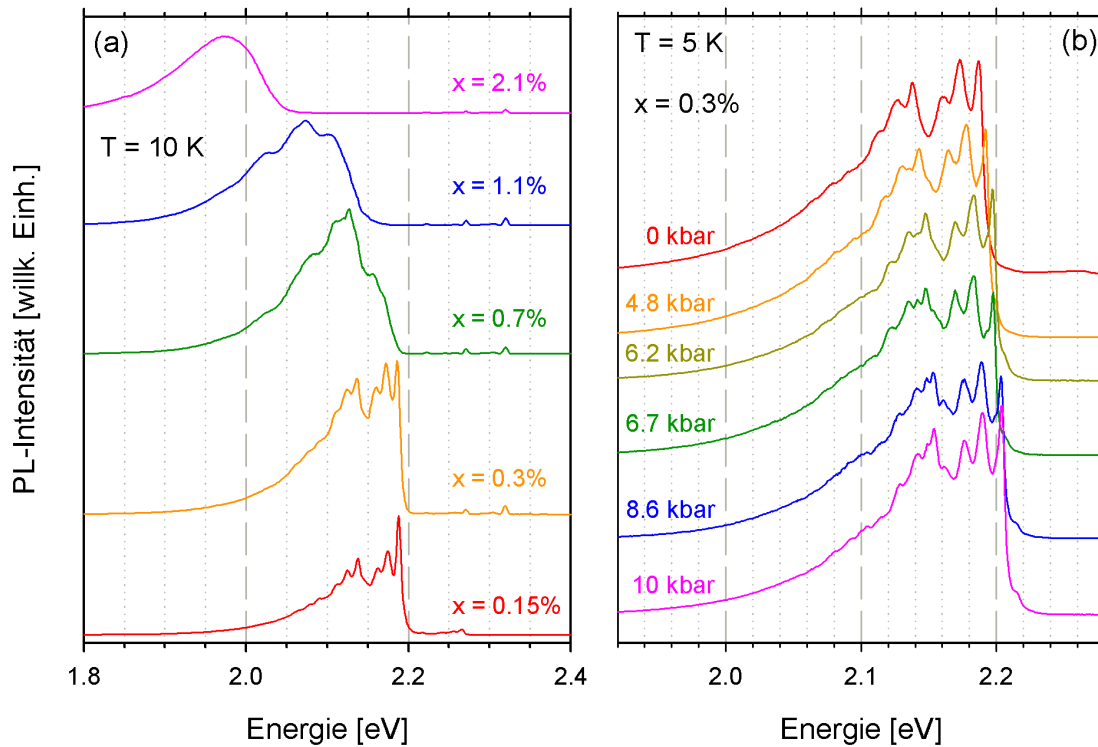


Abbildung 7.3: (a) Photolumineszenzspektren einer Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit N-Gehalten x zwischen 0,15% und 2,1%, aufgenommen bei $T = 10\text{ K}$ mit Laseranregung bei 442 nm (2,8 eV). (b) PL-Spektren einer $\text{GaN}_{0.003}\text{P}_{0.997}$ -Schicht bei $T = 5\text{ K}$ mit 355 nm- (3,49 eV-) Laseranregung unter unterschiedlichen hydrostatischen Drücken bis zu 10 kbar.

Verbreiterung der zu NN_1 gehörigen Linien einsichtig, welche bereits deutlich unterhalb von $x = 1\%$ eine Auflösung dieser Signale unmöglich macht. Schon bei den niedrigsten Konzentrationen sind die NN_1 -artigen Linien im PL-Spektrum stark dominant. Dies kann bei Annahme einer statistischen Abstandverteilung der Störstellen nicht durch die Anzahldichte der Paare erklärt werden. So hat bei zufälliger Verteilung etwa bei $x = 1\%$ lediglich ungefähr jedes fünfte N-Atom ein weiteres N-Atom als nächsten Gruppe-V-Nachbarn [Pohl1989]. Vielmehr sind, wie später anhand zeitaufgelöster PL-Spektroskopie näher erläutert wird, Energietransferprozesse für die Dominanz der tieferen gegenüber den flacheren Störstellen verantwortlich. Zusätzlich kann hier eine nicht-zufällige Anordnung der N-Atome auf dem Gruppe-V-Untergitter, für die weiter hinten in diesem Kapitel Indizien gezeigt werden, eine Rolle spielen.

Generell verschiebt sich der Schwerpunkt, wie auch das Maximum der PL-Spektren mit steigender N-Konzentration zu niedrigeren Energien. Zwei Ursachen können für diese

Tendenz verantwortlich gemacht werden. Wie bereits in früheren Arbeiten beobachtet wurde, geht schon bei niedrigeren Konzentrationen bis $x = 0,5\%$, bei denen die einzelnen Phononenwiederholungen noch auflösbar sind, mit der Erhöhung von x eine Verstärkung der Phononenwiederholungen relativ zur zugehörigen Null-Phononen-Linie einher [Migliorato1974, Zhang2000]. Dies wurde auf einen zunehmenden Überlapp der Wellenfunktionen räumlich benachbarter Zentren und die damit fortschreitende Delokalisierung der Exzitonen zurückgeführt. Ebenso entscheidend für die Rotverschiebung der PL ist die statistische Verteilung der Störstellenkomplexe im ungeordneten Legierungskristall. Mit steigender Konzentration wird eine zunehmende Anzahl von Fremdatomen in Konfigurationen gebunden, in denen eine oder mehrere weitere Störstellen sich in unmittelbarer Nähe befinden. Nach dem Thomas-Hopfield-Modell wird dadurch die Emissionsenergie abgesenkt. Hierbei spielen offensichtlich im betrachteten Konzentrationsbereich neben den Paaren auch Komplexe aus mehr als zwei N-Atomen eine Rolle. So sind die dominanten PL-Banden der Schichten mit $x = 1,1\%$ und $x = 2,1\%$ nicht mehr als Phononenwiederholungen des NN_1 oder höherer Paare zu interpretieren. Das PL-Maximum bei $x = 1,1\%$ liegt beispielsweise bei derjenigen Energie, bei der Zhang *et al.* eine Emissionslinie fanden, welche sie einem Clusterzustand zuordneten [Zhang2000]. Die niederenergetische Seite dieses Signals wird durch seine Phononenwiederholungen bestimmt, wobei aufgrund der Breite der Signale nicht mehr zwischen Letzteren und weiteren, energetisch noch tiefer gelegenen Clusterzuständen unterschieden werden kann. Bei $x = 2,1\%$ besteht die Emission schließlich nur noch aus einer strukturlosen Bande mit einem Intensitätsmaximum rund 200 meV unterhalb der Null-Phononen-Linie des NN_1 -Komplexes. Hier dominieren vermutlich bereits N-Konfigurationen, deren Energien durch Wechselwirkungen von mehr als drei Fremdatomen bestimmt werden.

Bemerkenswerterweise sind in allen Spektren bis zu der höchsten Konzentration scharfe Signale der A-Linie der isolierten N-Atome sowie der Paare NN_3 bis NN_6 sichtbar, obwohl bei diesem Grad der Dotierung nur noch ein verschwindend kleiner Anteil der N-Atome in isolierter Konfiguration erwartet werden kann. Diese Linien stammen vermutlich aus dem GaP-Substrat, in das bei den Wachstumstemperaturen zwischen 575°C und 700°C ein Teil der N-Atome aus der epitaktischen Ga(N,P)-Schicht eindiffundiert sein könnte. Diese Interpretation erscheint naheliegend, da in einer stichprobenartigen Untersuchung der PL einer Schicht mit $x = 0,7\%$ bei Anregung mit weniger tief eindringendem UV-Licht (325 nm bzw. 3,82 eV) die Emission im

Spektralbereich oberhalb von 2,2 eV nahezu vollständig unterdrückt war. Durch Zhang *et al.*, die dickere Schichten bei Anregung im sichtbaren (grünen) Spektralbereich untersuchten, wurden die Linien der flacheren NN-Störstellen nur bis zu einem N-Gehalt von etwa $x = 0,3\%$ detektiert.

Auf den ersten Blick scheint die Konzentrationsabhängigkeit der Lumineszenz von Ga(N,P) aufgrund ihrer starken Rotverschiebung derjenigen von Ga(N,As) zu ähneln. Es ist jedoch zu bedenken, daß die tiefsten bei $T = 0$ K unbesetzten Zustände im letzteren Materialsystem wirtsartig, im ersteren dagegen störsstellenartig sind. Allein aufgrund der Untersuchungen bei atmosphärischem Druck kann nicht entschieden werden, ob in hoch dotiertem Ga(N,P) die breite Lumineszenzbande durch wechselwirkende lokalisierte Zustände oder durch eine sich unter dem Einfluß der Fremdatome ausbildende direkte Bandlücke verursacht wird, wie einige Autoren vorgeschlagen haben [Shan2000a, Xin2000b, Buyanova2004a, Buyanova2004c]. So ist es zwar anhand der Störsstellenlumineszenz offensichtlich, daß im intrinsisch indirekten Halbleiter GaP bereits bei stark verdünnter N-Dotierung die Übergänge zwischen den tiefsten unbesetzten Zuständen und der Valenzbandkante teilweise direkten Charakter aufweisen. Unklar ist bis hier allerdings, ob es gerechtfertigt ist, bei hohen Konzentrationen von einer „direkten Bandlücke“ zu sprechen, welche sich beispielsweise für einen Laserübergang eignen könnte.

Durch PL-Spektroskopie unter variablem hydrostatischem Druck konnte diese Fragestellung weitergehend untersucht werden. In Abb. 7.3b sind exemplarisch die Ergebnisse dieser Experimente für die Schicht mit $x = 0,3\%$ dargestellt. Der Druck wurde dabei zwischen 0 kbar und 10 kbar variiert. Man bemerkt eine Blauverschiebung der PL-Bande, deren scharfe Peaks bei dieser Konzentration hauptsächlich durch die NN_1 -artigen Übergänge bestimmt sind. Die Rate der Verschiebung ist mit etwa 1,5 meV/kbar jedoch wesentlich geringer als diejenige einer typischen direkten Bandlücke in III-V-Halbleitern. So verschiebt sich die niedrigste direkte Lücke in binärem GaP über sechs mal so stark, nämlich mit 9,7 meV/kbar [Ves1985]. Die beobachtete Verschiebung ist vielmehr typisch für stark lokalisierte N-Zustände im hochverdünnten Konzentrationsbereich. Da es, im Gegensatz zu Ga(N,As), zu keiner druckinduzierten Formänderung der PL-Bande kommt, gibt es bis hier keinen Hinweis auf eine stickstoffinduzierte Bildung einer neuen direkten Bandlücke im engeren Sinne in diesem Energiebereich.

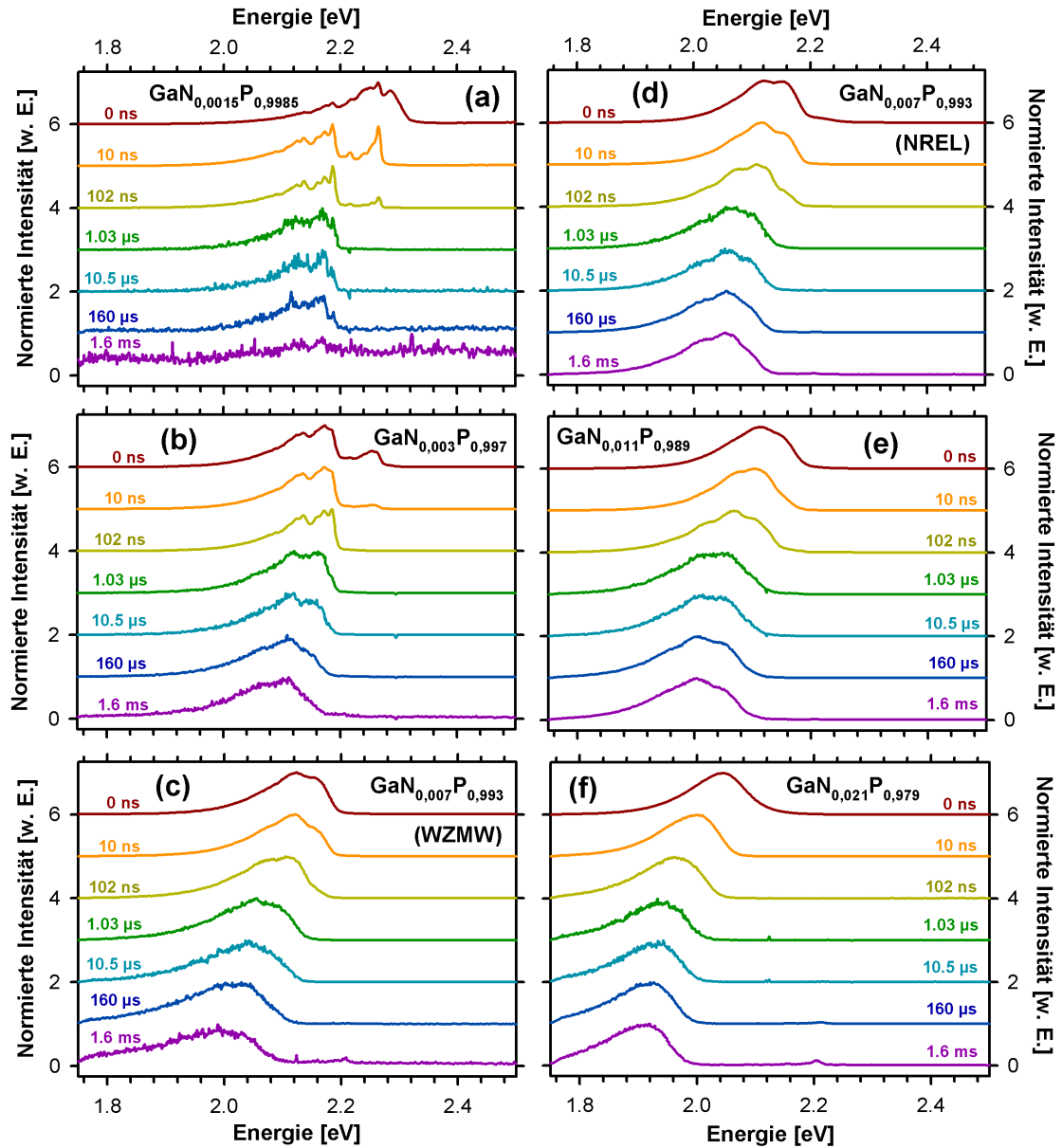


Abbildung 7.4: Normierte PL-Spektren der Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit $0,15\% \leq x \leq 2,1\%$ zu verschiedenen Zeiten nach dem Anregungspuls. Es wurde bei $T = 10 \text{ K}$ mit einer Laseranregung bei 355 nm ($3,49 \text{ eV}$) gemessen.

Weitere Erkenntnisse zu dieser Fragestellung wurden durch zeitaufgelöste PL-Messungen gewonnen, die Tobias Niebling im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt hat [Niebling2006, Niebling2007]. Dazu fand der in Kapitel 3 beschriebene Aufbau mit gepulstem Nd:YAG-Festkörperlaser in Verbindung mit einer intensivierten CCD-Kamera Verwendung. Eine Übersicht über das Zeitverhalten der gesamten Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten gibt Abb. 7.4, wo für alle sechs Proben die PL-

Spektren zu unterschiedlichen Zeiten nach dem Anregungslaserpuls aufgetragen sind. Dabei liegt der Zeitnullpunkt auf dem Maximum der Leistung des Laserpulses. Da die spektralen Intensitäten auf den dargestellten Zeitskalen nach der Anregung um viele Größenordnungen abnehmen, wurden die Spektren zwecks besserer Erkennbarkeit auf ihr jeweiliges Intensitätsmaximum normiert, wodurch allerdings die Information über das Abklingverhalten der Intensitäten in dieser Darstellung fehlt. Bei den zu späteren Zeitpunkten und somit bei schwächerer PL-Intensität aufgenommenen Spektren wurde darüber hinaus die Integrationszeit verlängert, um das Signal-Rausch-Verhältnis auf einem akzeptablen Niveau zu halten.

Für alle N-Konzentrationen findet man starke Veränderungen des PL-Spektrums mit der nach der Anregung verstrichenen Zeit. So zeigen ausnahmslos alle untersuchten Proben eine signifikante Rotverschiebung des Schwerpunkts ihrer spektralen Intensität mit der Zeit. Bei geringen N-Konzentrationen x äußert sich dies in einem schnelleren Abklingen höherenergetischer Emissionslinien relativ zum Abklingen der niederenergetischen Linien. Im Falle höher dotierter Schichten mit breiter PL-Bande klingen höherenergetische Bereiche dieser Bande schneller ab als niederenergetische, wodurch sich ebenfalls insgesamt eine Rotverschiebung von spektralem Maximum und Schwerpunkt ergibt.

Bereits dieses Zeitverhalten der PL-Spektren weist auf die Existenz von Energietransferprozessen zwischen höherenergetischen und niederenergetischen Störstellenkomplexen hin [Collet1983]. Um dies deutlicher zu demonstrieren, sind in Abb. 7.5 für die am niedrigsten mit N dotierte Schicht die zeitlichen Intensitätsverläufe der PL an unterschiedlichen Stellen des Spektrums bis zu langen Zeiten nach dem Anregungspuls logarithmisch dargestellt. Die Zerfallskurven der niederenergetischen NN_1 -Emission und deren LO-Phononenwiederholung verlaufen in dem betrachteten Zeitraum oberhalb derjenigen der zu NN_3 gehörigen höherenergetischen Emissionen. Offenbar kommt es also zu einer Speisung tieferer Störstellen durch Abregung flacherer Störstellen. Höherenergetische Niveaus zerfallen somit relativ schnell, da sie einerseits aufgrund der Vielfalt niederenergetischer Zentren zahlreiche Energietransferkanäle besitzen, um ihre Energie nichtstrahlend abzugeben, und ihnen andererseits nur wenige höherenergetische Zentren zur Verfügung stehen, aus denen sie gespeist werden. Für die niederenergetischen Niveaus verhält es sich genau umgekehrt, weshalb diese relativ lange Lebensdauern zeigen. Zu beachten ist außerdem die unterschiedlich starke Lokalisierung der Elektronenwellenfunktionen an unterschiedlichen

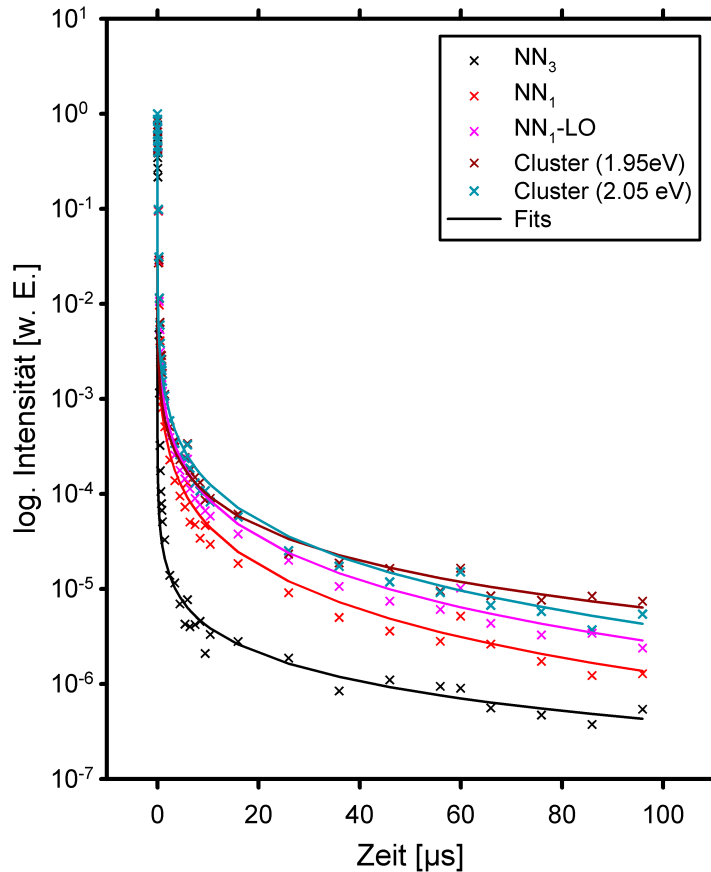


Abbildung 7.5: Logarithmische Darstellung des PL-Intensitätszerfalls der $\text{GaN}_{0,0015}\text{P}_{0,9985}$ -Schicht an ausgewählten spektralen Positionen mit einer Anregung bei 3,49 eV und $T = 10$ K. Kreuze geben die experimentellen Werte an, während die nach dem gestreckt-exponentiellen Modell angepaßten Kurven als durchgezogene Linien dargestellt sind.

Stickstoffkomplexen. So nimmt die Ausdehnung der Wellenfunktion für weiter entfernte Paare zu, wodurch deren Überlapp mit der ebenfalls delokalisierten Wellenfunktion des Lochs im Valenzband größer wird. Dies führt dazu, daß auch die Rate der strahlenden Rekombination für die höherenergetischen Paare mit ihrem größeren interatomaren Abstand höher ist als für die niederenergetischen Paare mit geringerem interatomarem Abstand. Die Emissionen aus noch tiefer als NN_1 gelegenen Clusterzuständen zeigen in Abb. 7.5 das langsamste Abklingen. Hier überwiegt offenbar die Verlangsamung des Zerfalls durch Speisung aus höheren Niveaus die aufgrund der ausgedehnten Wellenfunktionen schnellere intrinsische Entleerung. Insgesamt hängt also die Effizienz des Energietransfers vom individuellen Wechselspiel zwischen dem jeweiligen Störstellenkomplex und allen übrigen Komplexen ab, wodurch das

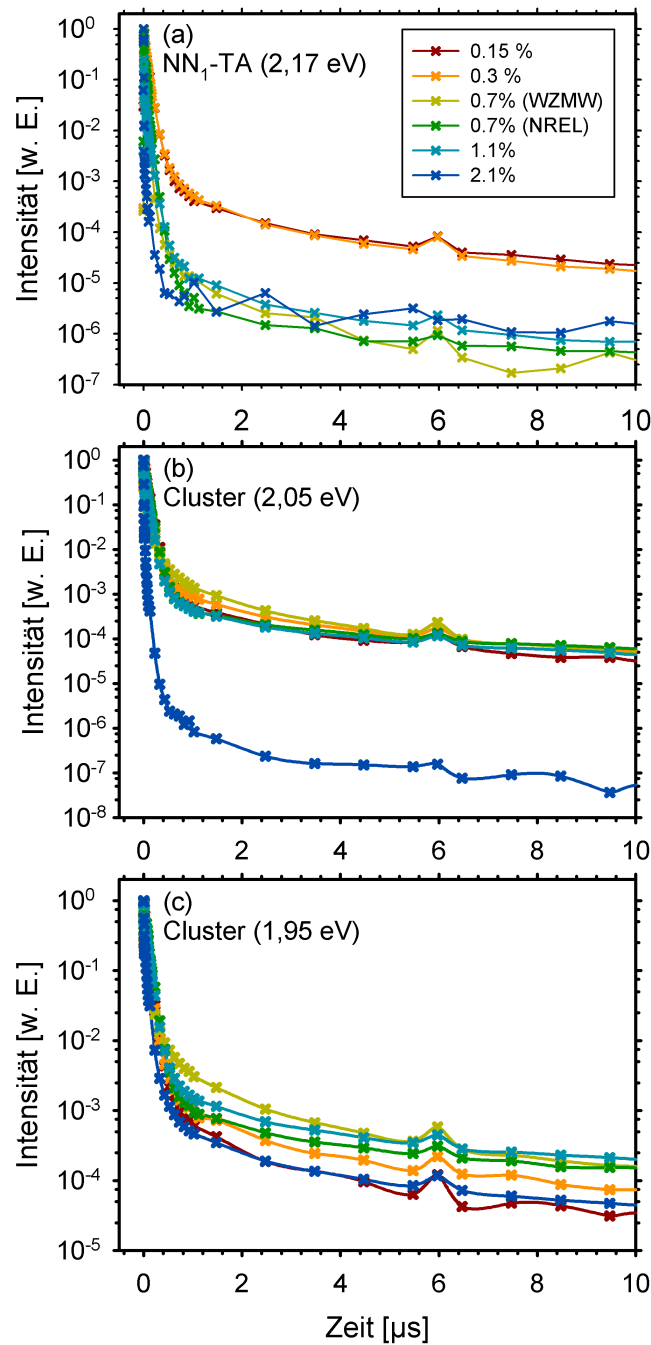


Abbildung 7.6: Logarithmische Darstellung der PL-Intensitätszerfälle an ausgewählten spektralen Positionen, jeweils für die gesamte Serie von GaN_xP_{1-x}-Schichten mit $0,15\% \leq x \leq 2,1\%$. Hier dienen die durchgezogenen Linien lediglich zur Verbesserung der Übersichtlichkeit und stellen keine Kurvenanpassungen dar.

uneinheitliche Abklingverhalten unterschiedlich konfigurierter Störstellen verständlich wird. Dieser Befund aus Abb. 7.5 wird in Abb. 7.6 nochmals bestätigt, wo für die

gesamte Probenserie das Abklingen der auf den jeweiligen Anfangswert normierten Intensität bei drei ausgewählten Energien logarithmisch über der Zeit aufgetragen ist. Es ist leicht zu erkennen, daß die PL-Intensitäten aller Proben an allen betrachteten Energiepositionen in der logarithmischen Auftragung nicht den für einfach-exponentiellen Zerfall zu erwartenden linearen Verlauf zeigen. Man bemerkt außerdem, daß das Zeitverhalten für jede der betrachteten Emissionsenergien deutlich mit der Konzentration x variiert. An der spektralen Position der TA-Phononenwiederholung der NN_1 -Emission (Abb. 7.6a) zeigt sich beispielsweise eine Beschleunigung des Abklingens mit wachsendem x . Dabei gibt es sogar einen sprunghaften Anstieg der Zerfallsrate zwischen $x = 0,3\%$ und $x = 0,7\%$, was in anderen Arbeiten bereits als ein Indiz für einen Übergang der GaN_xP_{1-x} -Halbleiterlegierung von einem indirekten zu einem direkten Halbleiter interpretiert wurde [Buyanova2002]. Es ergibt sich jedoch ein anderes Bild, wenn man das Abklingverhalten beispielsweise bei einer zu mehratomigen Clustern gehörigen Emissionsenergie von 1,95 eV (Abb. 7.6c) auswertet. Dort scheint der Zerfall der Intensität sogar mit steigendem x verzögert zu werden, wobei die am höchsten dotierte Schicht mit $x = 2,1\%$ eine Ausnahme bildet. Bei einer mittleren spektralen Position von 2,05 eV (Abb. 7.6b) sind die Abklingkurven von fünf der sechs Proben einander sehr ähnlich. Auch hier bildet die Schicht mit $x = 2,1\%$ eine Ausnahme, da ihre Intensität über den gesamten dargestellten Zeitbereich deutlich schneller abnimmt. Dies hängt vermutlich mit der starken Rotverschiebung der gesamten PL-Bande zusammen. In dieser Probe liegt das Maximum der zeitlich integrierten PL nämlich bereits unterhalb von 2,05 eV, so daß bei dieser Energie weniger höherenergetische Speisungszentren als bei den niedriger dotierten Proben existieren, was den Zerfall effektiv beschleunigt. Das in Abb. 7.5 und 7.6 gezeigte Abklingverhalten an den einzelnen Energiepositionen geht keinesfalls einfach-exponentiell vonstatten, sondern es ergeben sich vielmehr Abklingkurven, die zu späteren Zeiten hin abflachen, was im Sinne einer sich mit der Zeit vergrößernden Abklingkonstante aufgefaßt werden kann. Zum Anpassen der experimentellen Abklingkurven wurde daher eine „gestreckte Exponentialfunktion“ der Form

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{ww}}\right)^\beta\right) \quad (\text{Gl. 7.1})$$

mit der charakteristischen Relaxationszeit τ_{ww} und dem zusätzlichen Streckparameter β benutzt, wobei $0 \leq \beta \leq 1$ gilt. Diese Form einer Abklingkurve ist nicht rein empirischer

Natur, sondern trägt der physikalischen Tatsache Rechnung, daß man es bei dem Legierungshalbleiter mit einem Ensemble von individuell relaxierenden Einzelsystemen zu tun hat, von dem in der Messung nur ein gemitteltes Verhalten beobachtet werden kann [Kohlrausch1863, Williams1970]. Um Zerfallskurven mit unterschiedlichen Streckparametern β vergleichbar zu machen, ist es notwendig, eine mittlere Relaxationszeit zu definieren. Während nämlich bei einer gewöhnlichen Exponentialfunktion in jedem Fall die Intensität innerhalb der charakteristischen Zeit τ um den Faktor e abfällt, ist dies bei gestreckt-exponentiellem Abklingen nicht der Fall. Deswegen wird hier üblicherweise die Fläche unter der Zerfallskurve betrachtet. Für die einfache Exponentialfunktion beträgt diese

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau' = \tau$$

(Gl. 7.2),

während sich für die gestreckte Exponentialfunktion

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{ww}}\right)^{\beta}\right) d\tau' = \frac{\tau_{ww}}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) =: \tau$$

(Gl. 7.3)

mit der bekannten Gammafunktion

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} \exp(-t) dt$$

(Gl. 7.4)

ergibt [Lindsey1980, Gradshteyn1980]. Man definiert auf diese Weise eine verallgemeinerte Zerfallskonstante genau so, daß verschiedenen, auf die Anfangsintensität normierten Abklingkurven mit gleichem Zeitintegral die gleiche Zerfallskonstante zugewiesen wird.

Die nach dem gestreckt-exponentiellen Modell mit den freien Parametern β und τ_{ww} an die Intensitätsverläufe der verschiedenen Emissionsenergien angepaßten Abklingkurven sind in Abb. 7.5 für die am niedrigsten dotierte Schicht exemplarisch aufgeführt und zeigen eine insgesamt gute Übereinstimmung mit den experimentellen Meßpunkten. In Abb. 7.7 sind schließlich für alle untersuchten Proben die aus den Anpassungen bestimmten integralen Abklingzeiten in spektraler Auflösung und außerdem zur Orientierung die zeitlich integrierten PL-Spektren dargestellt. Man erkennt bei allen Konzentrationen die gemeinsame Tendenz zu einem allmählichen Anstieg der

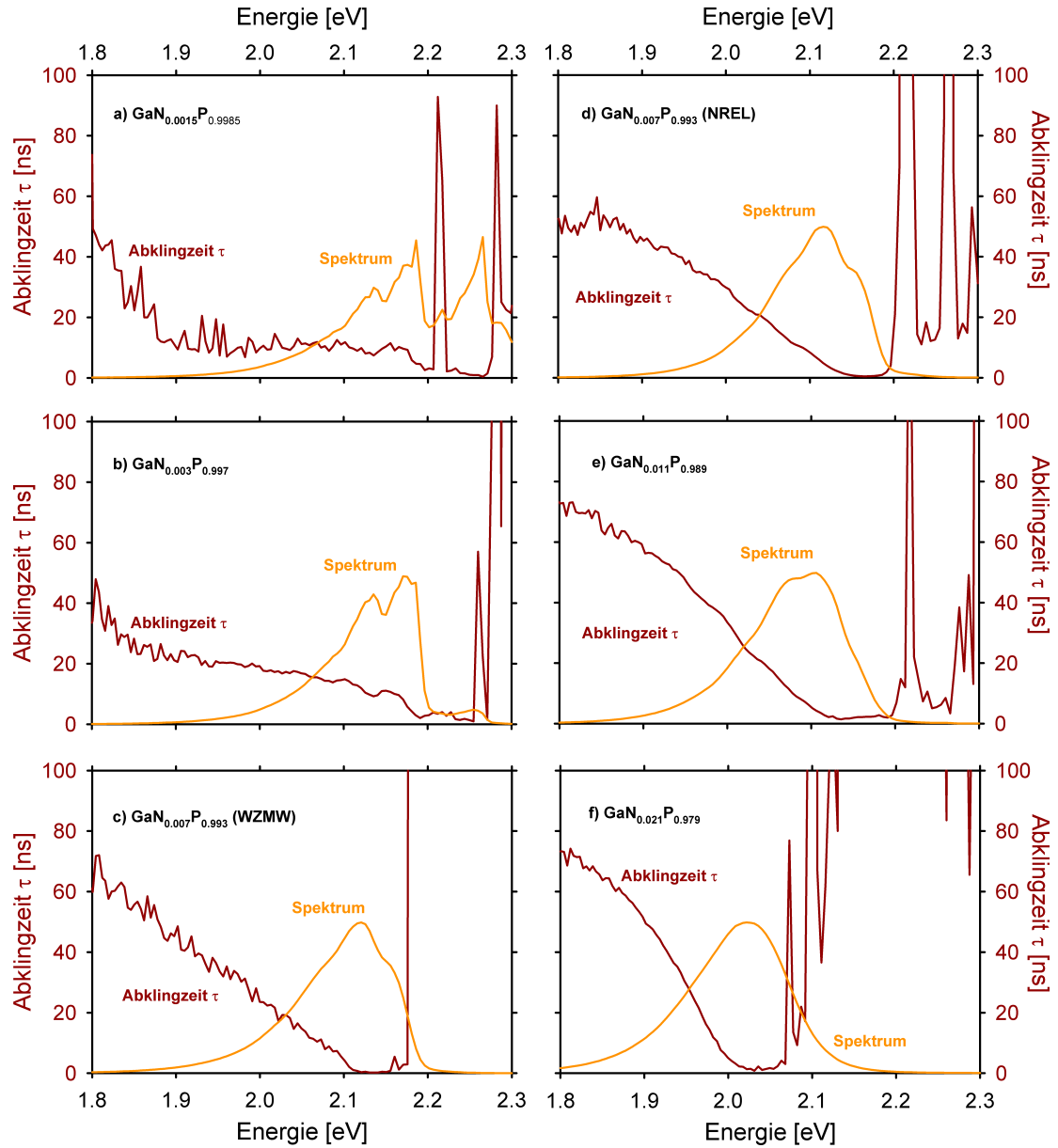


Abbildung 7.7: Spektren der integralen Abklingzeiten für die gesamte Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit $0,15\% \leq x \leq 2,1\%$ (dunkelrot), sowie deren zeitlich integrierte und normierte PL-Spektren (orange).

Abklingzeit vom Maximum des PL-Spektrums ausgehend hin zu niedrigeren Energien. Die Energie, unterhalb der die Lebensdauern der Zustände stark ansteigen, verringert sich mit steigendem x und folgt ungefähr der Rotverschiebung des Maximums der zeitlich integrierten PL. Dieses Verhalten ist ein weiterer Hinweis auf die Speisung niederenergetischer Zentren durch Energieabgabe höherenergetischer Komplexe. Die Tatsache, daß für die höher dotierten Kristalle ein deutlicherer Anstieg der Zerfallsdauern zu niedrigeren Energien zu verzeichnen ist, weist auf eine Vergrößerung

der Effizienz der beteiligten Energietransferprozesse bei höheren Störstellenkonzentrationen hin. Dies ist verständlich, wenn man als Mechanismus der Übertragung phononenassistiertes Tunneln zugrunde legt. Da nämlich die Tunnelrate deutlich mit wachsenden Abständen zwischen den jeweils miteinander in Wechselwirkung stehenden Zentren abfallen wird, kann bei höheren Störstellenkonzentrationen tatsächlich eine größere Wahrscheinlichkeit derartiger Prozesse erwartet werden. Somit erfahren niederenergetische Zustände mit Vergrößerung von x eine stärkere Speisung durch höherenergetische Niveaus, was ihren Zerfall effektiv bremst. Zwischen den beiden Schichten mit $x = 0,7\%$ bestehen merkbare Unterschiede in den Spektren der Abklingzeiten. So erhöht sich die Abklingdauer für die am WZMW gezüchtete Probe zu niedrigeren Energien nahezu linear, während bei der vom NREL zur Verfügung gestellten Probe eine Abflachung des Zusammenhangs zu bemerken ist. Außerdem ist bei der NREL-Probe die Lebensdauer der Zustände am Maximum der über die Zeit integrierten PL erheblich größer als bei der WZMW-Probe. Dies äußert sich auch in einer insgesamt höheren PL-Ausbeute der NREL-Schicht und dürfte auf unterschiedliche Wachstums- und Temperbedingungen zurückzuführen sein.

Für Energien, die oberhalb des Intensitätsmaximums der PL-Bande liegen, steigen die Abklingzeiten bei den höher dotierten Schichten wieder an, allerdings in recht unregelmäßiger Weise. Gleiches gilt für Energien oberhalb der NN_1 -Emission bei den niedriger dotierten Proben. Dies spricht dafür, daß bestimmte Arten von Stickstoffkomplexen erheblich längere Lebensdauern aufweisen als andere Komplexe, die bei benachbarten Energien emittieren, und ist somit ein weiterer Hinweis auf das komplexe Wechselspiel zwischen intrinsischen Lebensdauern der einzelnen Zustände und ihrem Energieaustausch mit anderen Niveaus. Hierbei ist anzumerken, daß die scheinbar extrem langen Abklingzeiten auf der hochenergetischen Seite des Spektrums von der dort geringen Emissionsintensität und damit verbundenen Problemen des Anpassungsalgorithmus herrühren.

7.2 Untersuchungen zur Bandbildung in GaN_xAs_{1-x} und GaN_xP_{1-x}

Bei N-Gehalten im Legierungsbereich, also von etwa $x = 0,2\%$ an, wird die Rotverschiebung der fundamentalen (E_g) Bandlücke von GaN_xAs_{1-x} durch die Bildung

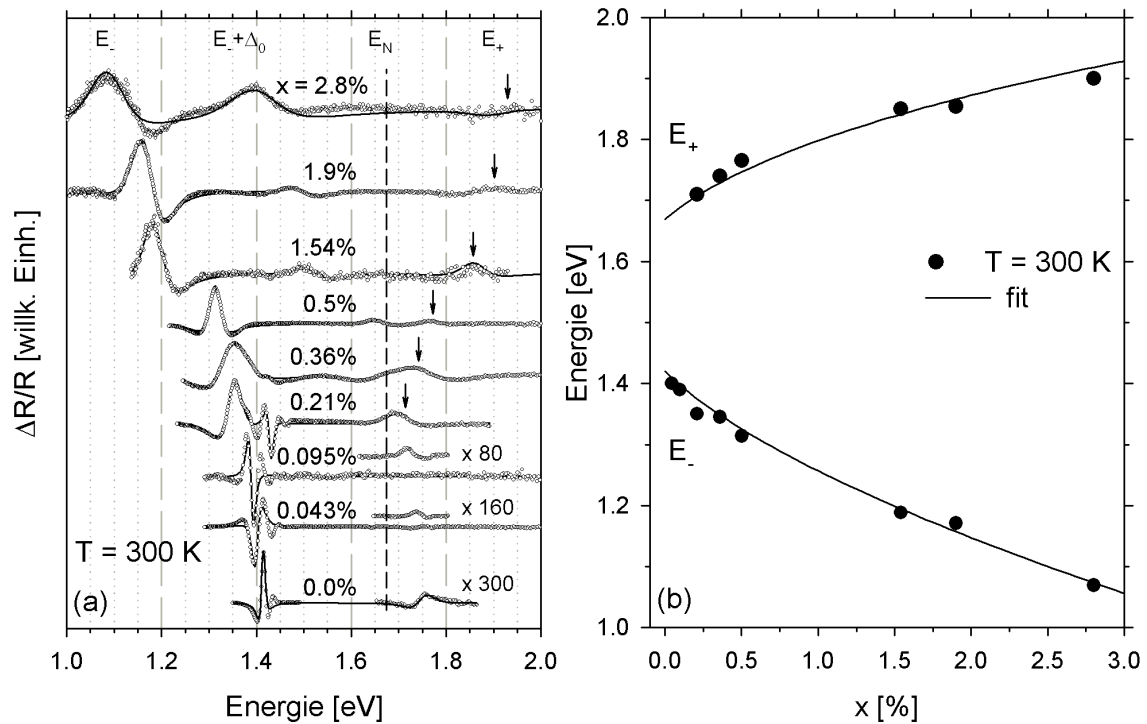


Abbildung 7.8: (a) Offene Kreise stellen die photomodulierten Reflexionsspektren einer Serie von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten mit N-Gehalten x zwischen 0,0% und 2,8% dar, aufgenommen bei Zimmertemperatur mit Modulation durch einen HeCd-Laser (442 nm; 2,8 eV). Die durchgezogenen Linien geben Anpassungen von Standardlinienformen an diese Spektren wieder. (b) Abhängigkeit der Energien E_- und E_+ von der N-Konzentration. Kreise geben die in (a) gefundenen experimentellen Werte an, während die durchgezogenen Linien nach dem Zweiniveau-Abstoßungsmodell angepaßt wurden.

eines neuen E_+ -Bandes bei höherer Energie begleitet. Zur Detektion solcher höherenergetischer Übergänge benötigt man eine Meßmethode, die auf die kombinierte elektronische Zustandsdichte empfindlich ist. Als dafür geeignet hat sich im Falle der verdünnt-stickstoffhaltigen Legierungshalbleiter die Modulationsspektroskopie erwiesen. Abb. 7.8a zeigt Spektren der photomodulierten Reflexion (PR) einer Serie von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten mit x bis zu 2,8% bei Zimmertemperatur [Klar2000]. In diesen Spektren können drei wesentliche Signale identifiziert werden, die aus den $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten stammen: die E_- -Bandlücke, der dazu gehörige durch Spin-Bahn-Wechselwirkung abgespaltene Übergang $E_- + \Delta_0$ (wobei Δ_0 die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie ist) sowie das stickstoffinduzierte E_+ -Band [Perkins1999]. Die

Signalamplitude des Überganges bei $E_- + \Delta_0$ nimmt von $x = 0\%$ nach $x = 0,21\%$ um mehrere Größenordnungen zu, wohingegen sie bei höheren Konzentrationen lediglich noch schwache Veränderungen zeigen. Die Valenzbänder scheinen durch den Stickstoffeinbau weniger stark beeinflusst zu werden als die Leitungsbänder, da die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit von x zeigt. Von der Stickstoffkonzentration $x = 0,21\%$ aufwärts taucht das Signal des E_+ -Überganges in den Spektren auf. Während es sich zunächst nur als eine schwache Schulter auf der höherenergetischen Seite des $E_- + \Delta_0$ -Signals bemerkbar macht, wächst es für größere x zu einem eigenständigen Signal heran, da sich beide Signale energetisch in entgegengesetzte Richtungen verschieben. Zur Verdeutlichung wurde die Position des E_+ -Überganges für jede Probenzusammensetzung in der Abbildung durch einen vertikalen Pfeil markiert. Für $x < 0,21\%$ ist dieses Signal nicht detektierbar, was einerseits mit der Tatsache zusammenhängen könnte, daß es energetisch nahezu mit $E_- + \Delta_0$ übereinstimmt und somit nicht von diesem unterschieden werden kann. In Abschnitt 7.3 wird andererseits theoretisch bestätigt, daß tatsächlich erst oberhalb von etwa $x = 0,2\%$ eine merkliche Konzentration optischer Zustandsdichte bei E_+ stattfindet. Zusammen mit der in den PL-Spektren (siehe Abb. 7.1) auftretenden Verbreiterung der Emissionslinien von N-Paar- und Clusterniveaus, kann man aus diesen Beobachtungen schließen, daß bei einer N-Konzentration um $x = 0,2\%$ der Übergang von Stickstoff als isovalenter Störstelle zur stickstoffinduzierten Bandbildung stattfindet. Die Blauverschiebung von E_+ und die Rotverschiebung von E_- sind ungefähr zueinander symmetrisch. Eine einfache Parametrisierung ihres konzentrationsabhängigen Verhaltens gelingt unter Annahme einer Niveauabstoßung zwischen der E_0 -Bandlücke des GaAs-Wirtskristalls und einem Band aus N-artigen Zuständen, dessen Energie bei $x = 0$ dem isolierten N-Niveau in GaAs entspricht [Shan1999, Lindsay2001]. Beim Quasiimpuls $k = 0$ ergibt sich für die Konzentrationsabhängigkeit von E_{\pm} die folgende Gleichung:

$$E_{\pm}(x) = \frac{1}{2}(E_N + E_C) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_N - E_C)^2 + 4V_{NC}^2} \quad (\text{Gl. 7.5}),$$

wobei für E_N und E_C jeweils eine lineare Variation mit x zugelassen wird, also $E_N(x) = E_{N0} - \gamma x$ bzw. $E_C(x) = E_{C0} - \alpha x$, und das Wechselwirkungsmatrixelement quadratwurzelförmig von x abhängt, also $V_{NC} = \beta\sqrt{x}$.

$E_N(x)$ und $E_C(x)$ sind hier die Energien des nicht wechselwirkenden N-Zustandes und der Leitungsbandkante relativ zur Valenzbandkante von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. V_{NC} beschreibt die Stärke der Wechselwirkung zwischen beiden Niveaus [Grüning1999, Lindsay1999, O'Reilly1999].

An die Spektren aus Abb. 7.8a wurden Standard-Linienformen für Modulationssignale von Volumenkristallen angepaßt und daraus die Übergangsenergien E_- und E_+ bestimmt. Diese sind in Abb. 7.8b über der Zusammensetzung der Kristalle aufgetragen. Zusätzlich sind die nach dem Abstoßungsmodell (Gl. 7.5) an die Meßpunkte angepaßten wurzelförmigen Kurven eingezeichnet. Als Anpassungsparameter gewinnt man hier die folgenden Werte:

$$E_{N0} = 1,67 \text{ eV}; E_{C0} = 1,42 \text{ eV}; \alpha = 3,5 \text{ eV}; \gamma = 0,0 \text{ eV}; \beta = 2,3 \text{ eV}.$$

Dabei muß erwähnt werden, daß die Wahl der Parameter aufgrund ihrer großen Anzahl nicht eindeutig ist, weshalb unterschiedliche Parametersätze zu zufriedenstellenden Anpassungsergebnissen führen können. Der für die Kurven in Abb. 7.8b benutzte Parametersatz erfährt jedoch eine Rechtfertigung von Seiten theoretischer Tight-Binding-Superzellenrechnungen, auf deren Grundlage ähnliche Werte vorhergesagt wurden [Lindsay1999]. Auf diese Theorie wird in Abschnitt 7.3 detaillierter eingegangen. Die Annahme, daß der E_+ -Zustand aus einer Wechselwirkung eines einzigen N-artigen Niveaus hervorgeht, vereinfacht die Beschreibung der Bandstruktur erheblich, läßt dabei aber die Details außer Acht, die sich aus der energetischen Verteilung der räumlich unterschiedlich konfigurierten N-Zentren ergeben. Es wird später gezeigt werden, daß sich unter dieser Annahme einige, aber nicht alle elektronischen Eigenschaften von Ga(N,As) mit zufriedenstellender Genauigkeit berechnen lassen.

Für die Beurteilung anwendungsrelevanter optoelektronischer Eigenschaften eines Halbleitermaterials ist gewöhnlich eine möglichst realitätsnahe Beschreibung der E_- -Bandlücke am Γ -Punkt von herausragender Bedeutung. Die wirtsartige E_- -Bandlücke ist allgemein nicht nur im ternären Ga(N,As), sondern auch in den quaternären (Ga,In)(N,As) und (Al,Ga)(N,As) mit guter Genauigkeit durch das Bandabstoßungsmodell parametrisierbar. Eventuelle Abweichungen im Bereich des stärker störstellenartigen E_+ -Bandes sind meist von untergeordneter Bedeutung, da dieses sich energetisch deutlich oberhalb des Leitungsbandminimums befindet und die optoelektronischen Eigenschaften des Mischkristalls somit nur wenig beeinflusst.

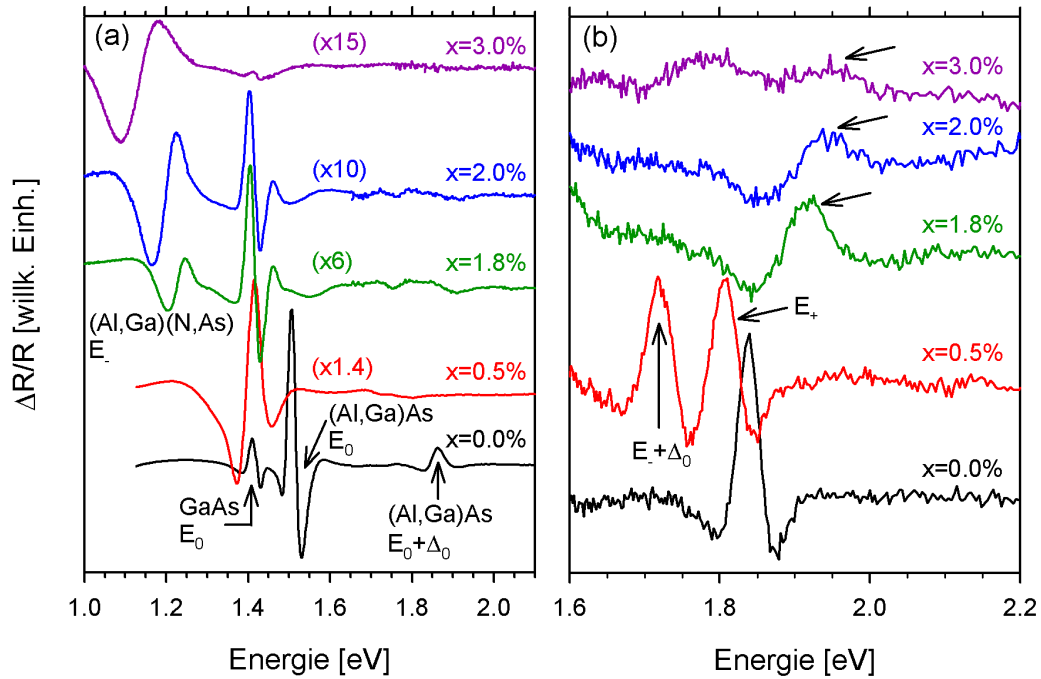


Abbildung 7.9: Spektren der photomodulierten Reflexion mit 442 nm-Lasermodulation (a) und der kontaktlosen elektromodulierten Reflexion (b) der Serie von $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten x , gemessen bei Zimmertemperatur. Zur Verbesserung der Erkennbarkeit wurden einige der Spektren mit den angegebenen Faktoren skaliert.

Als Beispiel eines quaternären, verdünnt-stickstoffhaltigen Verbindungshalbleiters wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Serie von $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten mit $0\% \leq x \leq 3\%$ im Hinblick auf die Anwendbarkeit des Zweiniveau-Abstoßungsmodells untersucht. Abb. 7.9 zeigt Spektren der photomodulierten Reflexion und der kontaktlosen elektromodulierten Reflexion (CER) von der gesamten Probenserie. Aufgrund der mit 100 nm relativ geringen Schichtdicken, ist in jedem der PR-Spektren bei 1,42 eV das Signal der fundamentalen Bandlücke E_0 des GaAs-Substrates sichtbar. In einigen Spektren, insbesondere für $x = 0\%$ und $x = 1,8\%$, ist sogar bei 1,75 eV ein schwaches Merkmal des zugehörigen Überganges $E_+ + \Delta_0$ erkennbar. Die Bandlücke der $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$ -Schicht findet man bei 1,52 eV, was etwas größer ist als der bei dem nominellen Al-Gehalt von 5% erwartete Wert von 1,49 eV und ein Indiz für einen etwas größeren realen Al-Gehalt sein könnte. Wie für ternäres Ga(N,As), findet auch hier eine signifikante Rotverschiebung der Bandlücke E_+ mit wachsendem x statt. Die Rotverschiebung ist durch eine drastische Verbreiterung der Signale begleitet. Wie anhand der relativ zum (Al,Ga)As-Spektrum angegebenen

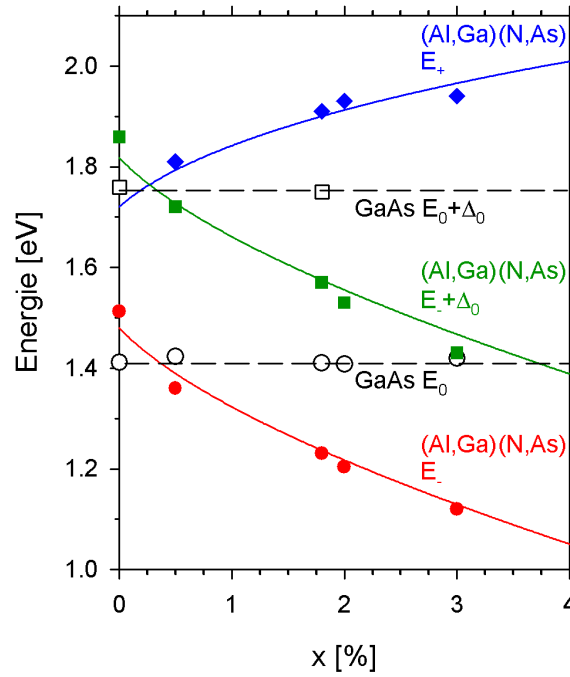


Abbildung 7.10: Abhängigkeit der Übergangsenergien in $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ von der N-Konzentration x . Kreise stellen die aus Abb. 7.9 bestimmten experimentellen Werte dar, während die durchgezogenen Linien nach dem Zweiniveau-Abstoßungsmodell angepaßt wurden. Gestrichelte Linien geben die Energien von Übergängen im GaAs-Substrat an.

Skalierungsfaktoren in Abb. 7.9a deutlich wird, nimmt die Signalamplitude von E_- mit steigendem x deutlich ab. Der Übergang E_+ ist in den PR-Spektren für eine eindeutige Signalzuordnung zu schwach ausgeprägt, während er sich in CER-Spektren (Abb. 7.9b) zumindest für $x \leq 2\%$ klar abzeichnet. Er verschiebt sich bei wachsendem x stark zu höheren Energien, wie aufgrund des für ternäres Ga(N,As) entwickelten Bandabstoßungsmodells erwartet wird. In Abb. 7.10 ist die Abhängigkeit der detektierten Übergangsenergien von x dargestellt, die durch kombinierte Analyse von PR- und CER-Spektren ermittelt wurde. Weiterhin sind dort die Kurven eingezeichnet, die gemäß dem Abstoßungsmodell (Gl. 7.5) angepaßt wurden. Die dadurch erhaltenen Parameter betragen $\alpha = 3,5$ eV, $\beta = 2,2$ eV, $\gamma = 0$ eV. Für die Bandlückenenergie des N-freien $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$ ergab $E_{C0} = 1,48$ eV die beste Anpassung. Die Energie des nicht wechselwirkenden N-Zustandes wurde zu $E_{N0} = 1,72$ eV bestimmt. Die gegenüber Ga(N,As) um 50 meV höhere Energie E_{N0} des N-Niveaus bei gleichzeitiger Blauverschiebung der Bandlückenenergie E_{C0} um 60 meV, befindet sich in Übereinstimmung mit den Resultaten von Shan *et al.* [Shan2000b]. Aus Untersuchungen an (Al,Ga)As/GaAs-Heterostrukturen ist bekannt, daß sich die

Bandlückenverschiebung in GaAs durch Substitution von Al auf dem Gruppe-III-Untergitter ungefähr im Verhältnis 60:40 auf eine Leitungsbandanhebung und eine Valenzbandabsenkung aufteilt [Miller1985]. Somit beträgt für die hier untersuchten Proben mit 5% Al die Leitungsbandanhebung etwa 36 meV und die Valenzbandabsenkung rund 24 meV relativ zu binärem GaAs. Die absolute energetische Verschiebung des isolierten N-Zustandes ergibt sich demnach zu ungefähr 26 meV in positiver Richtung.

Weil die N-induzierten Störstellenniveaus signifikant oberhalb der Leitungsbandkante des Wirtskristalls liegen, weist die Leitungsbandkante des $(\text{Ga,In})\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -Legierungshalbleiters für alle realisierbaren Gruppe-V-Zusammensetzungen x einen stark wirtsartigen Charakter mit großen Beiträgen vom Γ -Punkt auf. Daher eignet sich das Zweiniveau-Abstoßungsmodell zur quantitativen Beschreibung zahlreicher Materialeigenschaften von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$, wie der fundamentalen Bandlücke E_g , der elektronischen Zustände in Quantenschichten sowie des optischen Gewinns [Lindsay1999, Tomić2004, Tomić2005a, Thränhardt2004, Thränhardt2005, Schlichenmaier2005, Skierbiszewski2005]. Trotz dieser Erfolge des einfachen Modells, muß bei der Modellierung einiger Merkmale von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ die energetische Verteilung der Störstellenniveaus explizit berücksichtigt werden. Dazu gehört sowohl die Variation der effektiven Masse m_e und des gyromagnetischen Faktors g der Elektronen mit der Zusammensetzung [Lindsay2004a, Masia2006], als auch die experimentell gezeigte außergewöhnlich niedrige Elektronenbeweglichkeit in $(\text{Ga,In})(\text{N,As})$ -Mischkristallen [Volz2003, Fahy2003]. Für viele N-Konzentrationen liegen in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ die Energien bestimmter N-Clusterzustände in unmittelbarer Nähe der Leitungsbandkante E_c [Lindsay2004a]. Wie in Abschnitt 7.3 dargestellt wird, beeinflußt diese annähernde Entartung zwischen den delokalisierten Bandzuständen und den lokalisierten Zuständen massiv die Eigenschaften der Leitungsbandkante, was zu Anomalien des Elektronen- g -Faktors, der effektiven Masse und der Dispersion des Leitungsbandes, sowie zu einer starken Verringerung der Elektronenbeweglichkeit führt [Masia2006, Endicott2003, Endicott2005, Fahy2004, Fahy2006, Patanè2005].

In $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ ist die konzentrationsabhängige Entwicklung der tiefsten unbesetzten Zustände erheblich komplexer als in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, da die energetische Reihenfolge von lokalisierten und wirtsartigen Zuständen im Ersteren relativ zu derjenigen im Letzteren umgekehrt ist. Auch an $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ wurden modulationsspektroskopische Verfahren

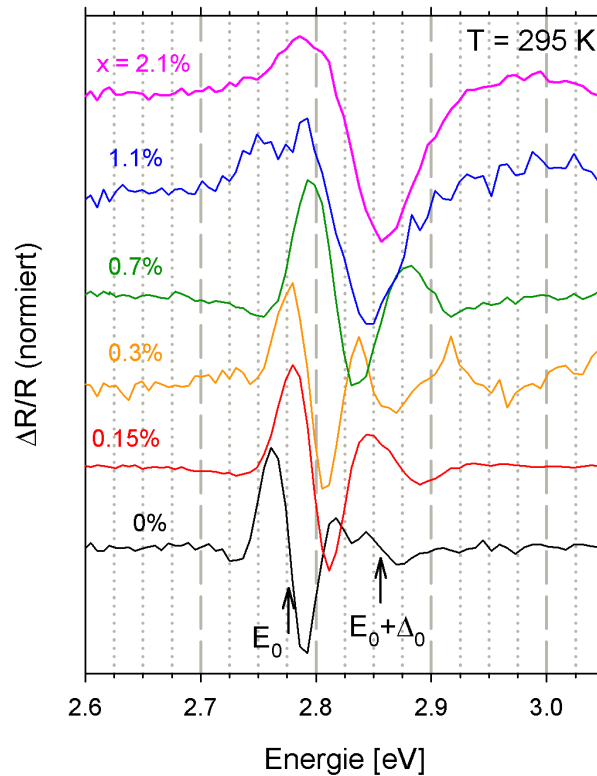


Abbildung 7.11: Normierte Spektren der kontaktlosen elektromodulierten Reflexion der Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten x bei Zimmertemperatur im Energiebereich der direkten Bandlücke von GaP. Am Spektrum der Probe mit $x = 0\%$ sind die Energielagen des tiefsten direkten Überganges E_0 und des zugehörigen durch Spin-Bahn-Kopplung abgespaltenen Überganges $E_0 + \Delta_0$ markiert.

angewandt, um elektronische Band-zu-Band-Übergänge experimentell zugänglich zu machen, da PL-Spektroskopie keine zuverlässige Untersuchung derselben ermöglicht. In Abb. 7.11 sind bei Zimmertemperatur aufgenommene Spektren der kontaktlosen elektromodulierten Reflexion der Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit $0 \leq x \leq 2,1\%$ gezeigt. Hierbei ist allgemein zu bemerken, daß ein Vergleich von Signalamplituden der verschiedenen Proben bei diesem Meßverfahren wenig sinnvoll ist, da die Stärke der Modulation stark vom Abstand zwischen der Probenoberfläche und der leitfähigen Beschichtung der Glasscheibe abhängt und es bei der verwendeten Meßapparatur nicht möglich ist, diesen Abstand für alle Meßdurchgänge konstant zu halten. Auch kann keine perfekt parallele Ausrichtung der Probe relativ zur Glasscheibe garantiert werden, so daß der zwischen 50 und 100 μm breite Spalt im allgemeinen eine leichte Keilform und das elektrische Modulationsfeld eine gewisse räumliche Inhomogenität aufweist.

Zunächst soll hier der Spektralbereich der wirtskristallartigen direkten Bandlücke E_0 bzw. E_+ betrachtet werden. Für die binäre GaP-Probe ($x = 0,0\%$) erscheint das Signal dieses Überganges, wie aufgrund von Literaturwerten erwartet wird, bei 2,75 eV [Nelson1964]. Mit zunehmender Substitution von P-Atomen durch N-Atome verschiebt es sich zu höheren Energien, wobei die konzentrationsbezogene Verschiebungsrate bei niedrigen Konzentrationen größer ist als bei höheren. Des weiteren geht mit steigender Konzentration eine deutliche Verbreiterung des Signals einher. In einigen der Spektren ist auch das Signal des durch Spin-Bahn-Wechselwirkung abgespaltenen Bandes $E_+ + \Delta_0$ zu erahnen. Bei großen x kann es nicht mehr aufgelöst werden, da die Signalbreite die Größenordnung der im Vergleich zu GaAs um etwa einen Faktor 3 geringeren Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie Δ_0 erreicht. Die in Abb. 7.12 dargestellten CER-Spektren der selben Probenserie wurden bei einer tieferen Temperatur von 43 K an einem Meßplatz mit höherer spektraler Auflösung gemessen. Daher sind alle Signale gegenüber ihren Energielagen bei Zimmertemperatur leicht blauverschoben. Unter diesen experimentellen Bedingungen ist neben den beiden bereits bei Zimmertemperatur beobachteten Signalen in den Spektren der N-dotierten Schichten auch jeweils das energiefeste Signal der E_0 -Bandlücke des GaP-Substrates detektierbar. Da die Signale nun wesentlich schmaler sind als bei Zimmertemperatur, kann Δ_0 aus diesen Spektren bestimmt werden. Bis zu einer Konzentration von $x = 0,3\%$ beträgt Δ_0 stets etwa 80 meV, was dem von GaP bekannten Wert entspricht [Stokowski1972]. Bei höheren Konzentrationen wird die Bestimmung von Δ_0 aufgrund der Verbreiterung der Signale sehr ungenau. Ebenso wie in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, ist auch in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ keine signifikante Abhängigkeit der Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_0 von der N-Konzentration x erkennbar, was darauf hindeutet, daß auch hier der Stickstoffeinbau hauptsächlich die Leitungsbandstruktur verändert, während er die Valenzbänder weitgehend unbeeinflusst läßt. Noch drastischer als bei Zimmertemperatur fällt bei tiefer Temperatur die Verbreiterung des E_+ - und des $E_+ + \Delta_0$ -Signals mit steigendem x relativ zur Breite bei $x = 0\%$ aus. Bereits unterhalb von $x = 0,5\%$ wächst die Breite des E_+ -Signals auf mehr als das doppelte des Wertes im binären GaP an, was auf den ausgeprägten Störstellencharakter des N-Atoms in diesem Material hinweist. Verglichen mit den Verschiebungen von E_+ und E_- in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, ist jedoch die Blauverschiebung der wirtsartigen direkten Bandlücke E_+ in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ wesentlich geringer. Während in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ etwa E_- sich zwischen $x = 0,0\%$ und $x = 0,5\%$ um fast 100 meV rot verschiebt, beträgt die Blauverschiebung von E_+ in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ im selben

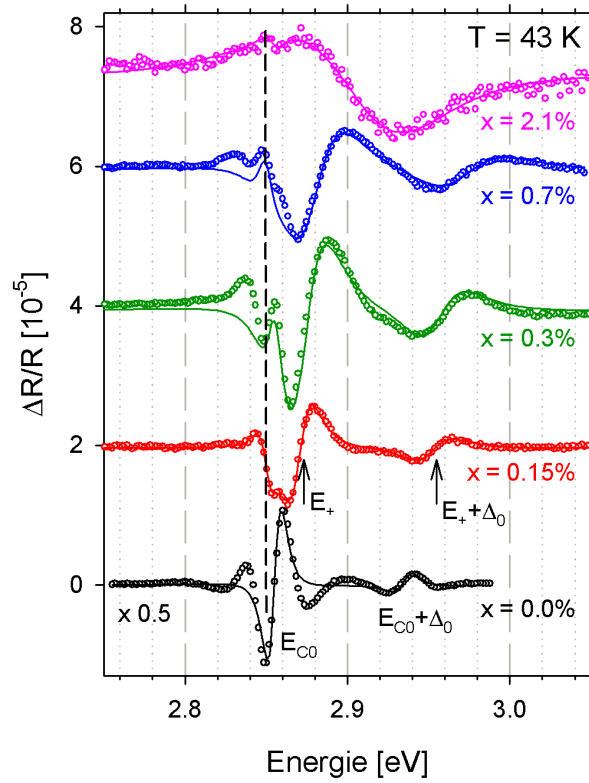


Abbildung 7.12: Spektren der kontaktlosen elektromodulierten Reflexion der Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten x bei $T = 43$ K (offene Kreise) im Energiebereich der direkten Bandlücke von GaP. Die Energielagen des tiefsten direkten Überganges E_{C0} bzw. E_+ und des zugehörigen durch Spin-Bahn-Kopplung abgespaltenen Überganges $E_{C0} + \Delta_0$ bzw. $E_+ + \Delta_0$ sind an den Spektren der undotierten und der am schwächsten dotierten Schicht markiert. Durchgezogene Linien zeigen die an die experimentellen Spektren mit Standardlinienformen angepaßten Kurven.

Konzentrationsintervall lediglich etwa 20 meV. Die Wechselwirkung zwischen E_0 und den lokalisierten Störstellenniveaus ist folglich in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ schwächer als in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Dieses Resultat ist qualitativ einsichtig, wenn man annimmt, daß die Stärke der Störung des Kristallgitters maßgeblich durch den Atomgrößenunterschied zwischen den beiden Gruppe-V-Atomsorten im Legierungshalbleiter bestimmt wird. P-Atome sind kleiner als As-Atome, weswegen N-Atome sich größenmäßig von P-Atomen weniger stark unterscheiden als von As-Atomen und somit die lokale Gitterrelaxation an den Störstellen in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ geringer ausfallen sollte als in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. In der selben Richtung wirkt sich auch die Tatsache aus, daß die Energiedifferenz zwischen dem isolierten N-

Zustand und dem tiefsten Γ -artigen Bandzustand in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ mit etwa 530 meV merklich größer ist als in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ (etwa 200 meV), was eine schwächere Abstoßung der beiden Zustände in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ zur Folge hat. Die Elektronegativitäten von P und As (und auch Sb) sind nahezu gleich, so daß der Elektronegativitätsunterschied zwischen N und dem substituierten Element keine entscheidende Rolle für die Stärke der Wechselwirkung spielen kann. Analog zu der Vorgehensweise im Falle der PR-Spektren von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ wurden die Energien der CER-Signale durch die Anpassung von Standardlinienformen an die Spektren bestimmt. Für eine quantitative Auswertung der relativ geringen Verschiebung von E_+ kann in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$, im Gegensatz zu $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, der Effekt der Verspannung nicht vernachlässigt werden. Diese ergibt sich aus dem zum GaP-Substrat pseudomorphen Wachstum der epitaktischen Schichten. Die Energien sowohl des Leitungsbandminimums, als auch der Schwer- und Leichtlochkomponenten des Valenzbandmaximums sind von der zweidimensionalen epitaktischen Verspannung abhängig. Hier liegt eine tensile Verspannung vor, deren Größe ε_{\parallel} bei Annahme fehlender Relaxation der Schichten aus den Konzentrationen x durch lineare Interpolation zwischen den Gitterkonstanten der beiden Randkomponenten GaP und GaN berechnet werden kann:

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_0(\text{GaP}) - a_0(\text{GaNP})}{a_0(\text{GaNP})} \quad (\text{Gl. 7.6})$$

Darin ist $a_0(\text{GaP}) = 5,4505 \cdot 10^{-10}$ m die Gitterkonstante des GaP-Substrates und

$$a_0(\text{GaNP}) = (1 - x) \cdot a_0(\text{GaP}) + x \cdot a_0(\text{GaN}) \quad (\text{Gl. 7.7})$$

die Gitterkonstante des Ga(N,P)-Mischkristalls, wobei $a_0(\text{GaN}) = 4,5 \cdot 10^{-10}$ m die Gitterkonstante von GaN in Zinkblendestruktur angibt (Zahlenwerte aus [Vurgaftman2001]).

Für die verspannungsinduzierten Veränderungen der Energiedifferenzen zwischen Γ -Leitungsbandminimum (E_C) und Leichtlochbandmaximum (E_{lh}), sowie zwischen Γ -Leitungsbandminimum und Schwerlochbandmaximum (E_{hh}), gilt

$$\Delta(E_C - E_{lh}) = \left(2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} + b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon_{\parallel} \quad (\text{Gl. 7.8a}),$$

$$\Delta(E_C - E_{hh}) = \left(2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} - b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \varepsilon_{\parallel} \quad (\text{Gl. 7.8b}),$$

wobei a und b die Deformationspotentiale und C_{ij} die Elastizitätsmoduln des epitaktischen Kristalls angeben. Zur Vereinfachung wurden hier die Werte für binäres GaP verwendet. Dies ist gerechtfertigt, da es sich nur um eine grobe Abschätzung von Korrekturen für Energien handelt, die aufgrund der Signalbreiten in den Spektren ohnehin mit einem großen relativen Fehler behaftet sind. Während zwar die Elastizitätsmoduln mit hoher Genauigkeit bekannt sind, findet man in der Literatur deutlich voneinander abweichende Werte der Deformationspotentiale ($9,3 \leq a \leq 9,9$ sowie $1,4 \leq b \leq 1,8$) [Landolt_a, Landolt_b]. Verwendet wurden hier die Werte $a = 9,3$ eV und $b = 1,5$ eV, sowie $C_{11} = 1405$ GPa und $C_{12} = 620,3$ GPa [Vurgaftman2001]. Bei der hier vorliegenden tensilen Verspannung ist ε_{\parallel} positiv, und da a und b jeweils negativ sind, wird in jedem Fall $\Delta(E_C - E_{hh})$ stärker negativ sein als $\Delta(E_C - E_{hh})$. Somit wird die direkte Bandlücke des verspannten Mischkristalls durch den Übergang zwischen der Leitungsbandkante und dem Maximum des Leichtlochbandes gebildet. Die Bandlücke $E_{+,korr}$ des hypothetischen unverspannten Kristalls gleicher Zusammensetzung ergibt sich dann, indem man $\Delta(E_C - E_{hh})$ von der gemessenen Energie E_+ subtrahiert. In Abb. 7.13 sind sowohl E_+ als auch $E_{+,korr}$ über dem N-Gehalt x aufgetragen. Zusätzlich ist eine Kurve eingezeichnet, die sich für die Verschiebung ergibt, wenn man von der Gültigkeit des Bandabstoßungsmodells (Gl. 7.5) ausgeht und die Parameter

$$E_{N0} = 2,32 \text{ eV}; E_{C0} = 2,855 \text{ eV}; \alpha = 0,0 \text{ eV}; \gamma = 0,0 \text{ eV}; \beta = 1,74 \text{ eV}$$

wählt.

Dabei entspricht der Wert E_{N0} der aus den PL-Spektren bekannten Energie der A-Linie. Als Wechselwirkungsparameter β wurde versuchsweise der Wert verwendet, der sich aus den in der Gruppe von Prof. Eoin O'Reilly durchgeführten Tight-Binding-Rechnungen auf der Grundlage geordneter Superzellen ergibt. Die Verfahrensweisen und Ergebnisse dieser theoretischen Modellierungen werden im nächsten Abschnitt (7.3) genauer vorgestellt. Insgesamt befinden sich die verspannungskorrigierten Meßpunkte $E_{+,korr}(x)$ in besserer Übereinstimmung mit der wurzelförmigen Energieverschiebung, die durch das Abstoßungsmodell vorausgesagt wird, als die

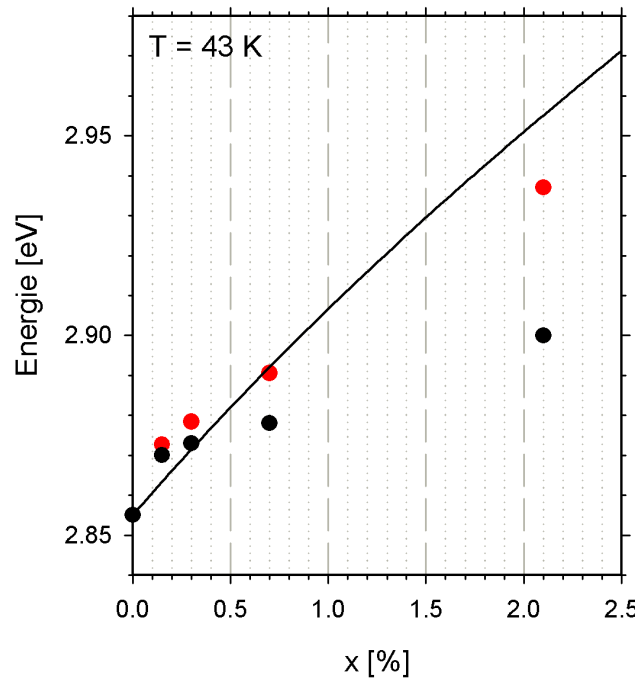


Abbildung 7.13: Abhängigkeit der Energie E_+ von der N-Konzentration x in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$. Schwarze Kreise geben die aus Abb. 7.12 bestimmten Werte wieder, während die sich für unverspannte epitaktische Schichten ergebenden Energien durch rote Kreise dargestellt sind. Dabei wurde für die untersuchten Proben die Abwesenheit jeglicher Relaxation angenommen. Die schwarze Kurve zeigt die Abhängigkeit, wie sie nach einem Tight-Binding-Modell geordneter Superzellen ohne Verspannung erwartet würde.

unkorrigierten Punkte $E_+(x)$. Für die Schichten mit $x = 0,7\%$ und $x = 2,1\%$ ist die Übereinstimmung angesichts der relativ breiten Signale als erstaunlich gut zu bewerten. Das Verändern der Parameter α und γ verbessert bei konstantem β nicht wesentlich die Übereinstimmung der theoretischen Kurve mit den korrigierten experimentellen Werten für $x = 0,15\%$ und $x = 0,3\%$. Trotz der beobachteten relativen Abweichungen zwischen Modell und Meßwerten, für die zumindest teilweise die geringe absolute Verschiebungsrate verantwortlich ist, zeigt die direkte E_+ -Bandlücke qualitativ die durch das Abstoßungsmodell vorhergesagte monotone Blauverschiebung, die zu höherem x hin abflacht. Bemerkenswert ist, daß die hier beobachtete Blauverschiebung und der dazu passende Wechselwirkungsparameter β signifikant geringer sind als die von anderen Gruppen mit anderen Meßverfahren ermittelten Werte. So bestimmten Buyanova *et al.* aus der x -abhängigen Blauverschiebung eines Signals in PL-

Anregungsspektren sowie aus spektroskopischen Ellipsometrieexperimenten die Werte $\beta = 2,7$ eV bzw. $\beta = 2,76$ eV [Buyanova2004a, Buyanova2004c]. Zu den Ergebnissen der ellipsometrischen Untersuchungen ist anzumerken, daß diese bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden, bei der der E_+ -Übergang, wie die hier gezeigten CER-Spektren aus Abb. 7.11 verdeutlichen, zusätzlich zur unordnungsinduzierten Verbreiterung auch thermisch verbreitert ist, was eine quantitative Auswertung erschwert.

Trotz der im Vergleich zu Ga(N,As) geringeren Verschiebungsrate der wirtsartigen Bandlücke von Ga(N,P), liegt auch hier eindeutig ein Effekt vor, der über eine gewöhnliche, durch Mischkristallbildung hervorgerufene Bandlückenveränderung hinaus geht. So wäre aus einer linearen Interpolation zwischen den Randkomponenten GaP und GaN zwar ebenfalls eine Blauverschiebung mit wachsender N-Konzentration zu erwarten. Diese müßte aber erheblich geringer ausfallen als die hier beobachtete. Ohne unordnungsinduziertes Bandlückenbowing ergäbe sich die Übergangsenergie E_0 des $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Mischkristalls gemäß der Interpolationsformel

$$E_0 = x \cdot E_{0,\text{GaP}} + (1 - x) \cdot E_{0,\text{GaN}} \quad (\text{Gl. 7.9})$$

wobei $E_{0,\text{GaP}} = 2,85$ eV bzw. $E_{0,\text{GaN}} = 3,28$ eV die Energien der direkten Bandlücken von GaP bzw. von Zinkblende-GaN sind. Demnach ergäbe sich beispielsweise für $x = 0,7\%$ eine Verschiebung gegenüber binärem GaP von etwa 3 meV, während im Experiment bereits an den tensil verspannten Schichten 23 meV beobachtet werden. Das bei gewöhnlicher Mischkristallbildung meist beobachtete Bowing der Bandlückenenergie würde sogar zu einer weiteren Verringerung der Blauverschiebung führen. Insgesamt ist also die Stärke der Blauverschiebung des E_+ -Bandes nur anhand der erheblichen Störung des Wirtskristalls durch den Stickstoffeinbau zu erklären.

Die kritischen Punkte der elektronischen Struktur im Energiebereich der indirekten fundamentalen Bandlücke von GaP und der N-induzierten Störstellenniveaus wurden ebenfalls mit modulationsspektroskopischen Methoden studiert. In Abb. 7.14 sind die niederenergetischen Teile der Zimmertemperatur-CER-Spektren aus Abb. 7.11 dargestellt. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß in diesem Spektralbereich, insbesondere für die niedrigen Konzentrationen, das Absorptionsvermögen der Schichten gering ist, so daß ein nicht zu vernachlässigender Teil des Lichts erst an der Rückseite der Probe reflektiert wird. Man kann bei diesen Spektren folglich nicht zwischen modulierter Reflexion und modulierter Absorption unterscheiden. Da hier

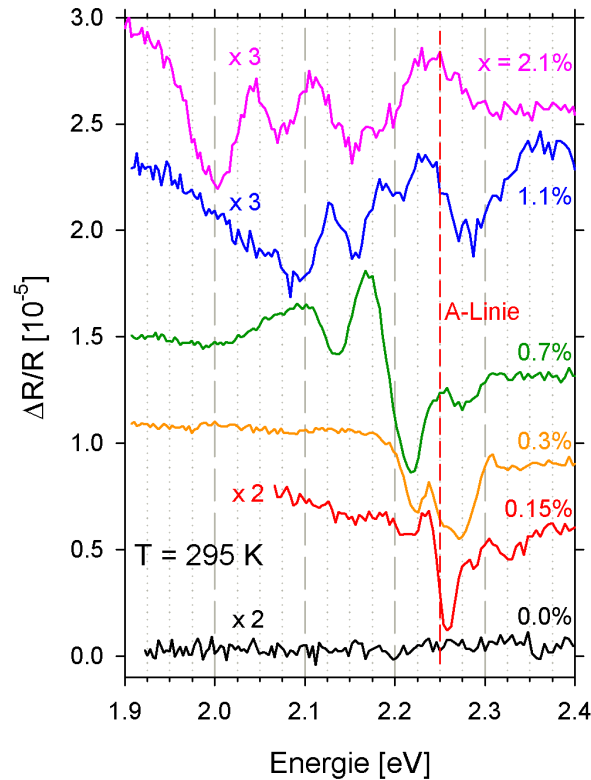


Abbildung 7.14: Spektren der kontaktlosen elektromodulierten Reflexion der Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten x bei Zimmertemperatur im Energiebereich der Störstellenzustände. Zur Verbesserung der Erkennbarkeit wurden einige der Spektren mit den angegebenen Faktoren skaliert. Die nach [Lightowlers1974] bei Zimmertemperatur erwartete Lage der A-Linie ist markiert.

aber keine detaillierten Linienformanalysen durchgeführt werden sollen, wirkt sich diese Tatsache nicht störend auf die Interpretation aus. Zur Orientierung ist die Energie des isolierten Stickstoffzustandes als vertikale Linie eingezeichnet. Ihr Wert bei Zimmertemperatur wurde von Lightowlers *et al.* durch Absorptionsmessungen bestimmt und mit 2,25 eV angegeben [Lightowlers1974]. Dies ist um etwa 70 meV niedriger als die Energie bei tiefer Temperatur. Wie man es aufgrund des indirekten Charakters der Bandlücke erwartet, zeigt das Spektrum der binären GaP-Schicht in diesem Energiebereich keine Signale. Bei niedriger N-Dotierung ($x = 0,15\%$) erscheint genau bei der Energie des isolierten N-Niveaus ein relativ schmales Modulationssignal. In den Spektren der niedrig dotierten Proben ($x \leq 0,7\%$) wird auf der höherenergetischen Seite des isolierten N-Zustandes bei etwa 2,28 eV ein weiteres schwaches Signal beobachtet, das der indirekten Bandlücke von GaP zugeordnet

werden kann. Weil dieses im Spektrum der undotierten Schicht nur schwach erscheint, wird offenbar die optische Übergangswahrscheinlichkeit der indirekten Lücke durch die aufgrund des Stickstoffeinbaus entstehende Unordnung und die damit einhergehende Aufweichung der Quasiimpuls- (k -) Auswahlregel erhöht. Bei steigendem x werden die Spektren zunehmend durch Signale dominiert, die sich an der niederenergetischen Seite des isolierten N-Niveaus anschließen. Sowohl der Schwerpunkt als auch die energetische Unterkante des modulierten Spektralbereichs zeigen dabei eine deutliche Rotverschiebung. Es ist anhand dieser Spektren allerdings nicht möglich, bestimmte Modulationssignale über den gesamten Konzentrationsbereich zu verfolgen, was vermutlich auf eine thermische Verbreiterung der Übergänge sowie auf das geringe spektrale Auflösungsvermögen der hier benutzten Meßapparatur zurückgeführt werden kann. Die Serie von Spektren enthält kein einzelnes dominantes Signal, das ein ähnliches Verhalten wie die E -Bandlücke von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ aufweist, nämlich eine monotone konzentrationsabhängige Rotverschiebung. Letzteres würde man jedoch erwarten, wenn die Wechselwirkung der lokalisierten Störstellen mit den Bandzuständen ein neues Leitungsband hoher Zustandsdichte am Γ -Punkt erzeugen würde.

In der Literatur wurden häufig Absorptionsmessungen herangezogen, um für das Mischkristallsystem $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ einen Übergang von einer indirekten zu einer direkten fundamentalen Bandlücke nachzuweisen [Xin2000b, Buyanova2004c]. Dabei wurde jeweils das Quadrat des Absorptionskoeffizienten über der Energie aufgetragen und ein lineares Stück dieses Zusammenhanges zu einer Absorption von Null extrapoliert, um die Bandlückenenergie zu bestimmen. An der Zuverlässigkeit dieser Methode sind Zweifel angebracht, da es sich bei den untersuchten Proben stets um dünne epitaktische Filme handelte, welche auf um mehrere Größenordnung dickeren Substraten abgeschieden waren. Eine Möglichkeit, die Fehlerquelle der Substratabsorption zu vermeiden, ist die Messung an freistehenden Filmen [Zhang2003]. In der vorliegenden Arbeit wird dagegen die elektromodulierte Absorption (EA) untersucht, bei der die elektrische Modulationsspannung ausschließlich über der epitaktischen $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schicht abfällt und Substratsignale somit verhindert werden. Dazu sind die untersuchten Proben jeweils auf einem leitenden (p-dotierten) GaP-Substrat abgeschieden und mit einer dünnen (10 nm) n-dotierten GaP-Deckschicht überzogen. Man nutzt darüber hinaus den grundsätzlichen Vorteil schärferer Signale im Vergleich zu gewöhnlichen Absorptionsmessungen aus.

In Abb. 7.15 sind die EA-Spektren einer Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit Konzentrationen x zwischen 0,0% und 2,86% gezeigt. Die Spektren wurden bei tiefer Temperatur ($T = 20\text{ K}$) aufgenommen und beschränken sich auf den Bereich der Störstellenzustände und der indirekten Bandlücke, da oberhalb der Letzteren die Transmission schnell abnimmt. Das Spektrum der binären GaP-Schicht weist lediglich sehr schwache Signale zwischen 2,33 eV und 2,38 eV auf, die von phononenassistierten Übergängen an der indirekten fundamentalen Bandlücke herrühren [Dean1966]. Obwohl die Signale, der geringen Amplitude wegen, recht stark verrauscht sind, lassen sich zwei Signale erkennen, von denen das höherenergetische stärker als das niederenergetische ist. Das stärkere Signal liegt energetisch leicht oberhalb der Bandlücke, welche für tiefe Temperatur mit 2,35 eV angegeben wird. Dies ist dadurch zu erklären, daß bei tiefer Temperatur die Phononen im Kristall nur schwach angeregt sind und daher ein Übergang, bei dem ein Phonon während der Anregung des elektronischen Systems vernichtet wird, unwahrscheinlicher ist als ein solcher, bei dem aus überschüssiger Photonenenergie ein Phonon erzeugt wird. Da sich das schwächere der beiden Signale leicht unterhalb der Bandlückenenergie befindet und die thermische Energie bei 20 K mit 1,7 meV deutlich geringer ist als die Exzitonenbindungsenergie, kann hierfür ein exzitoner Ursprung vermutet werden. Sobald die Schichten N-Atome enthalten, erscheinen in den Spektren scharfe Modulationssignale, deren Amplituden um ein bis zwei Größenordnungen größer sind als die Signale der indirekten Bandlücke von GaP und die sich über einen Spektralbereich von etwa 200 meV unterhalb derselben erstrecken. Die Vergrößerung der N-Konzentration von $x = 0,4\%$ auf $x = 1,48\%$ führt zu einem Intensitätsgewinn von niederenergetischen Signalen auf Kosten der höherenergetischen. Dies wird offensichtlich, wenn man die Signale bei 2,32 eV mit denjenigen unmittelbar unterhalb von 2,2 eV vergleicht. Für $x = 0,4\%$ ist die Amplitude der Ersteren um etwa einen Faktor 3 größer als die Amplitude der Letzteren. Dagegen ist dieses Verhältnis für $x = 1,48\%$ nahezu umgekehrt. Die Energien der Signale in den EA-Spektren ändern sich mit steigendem x bis $x = 1,48\%$ nicht signifikant, zeigen aber eine deutliche Verbreiterung. Die dominanten Signale der EA-Spektren stimmen dabei energetisch gut mit den Emissionslinien in den PL-Spektren von Abb. 7.2 bzw. Abb. 7.3 bei niedrigen Konzentrationen ($x \leq 0,3\%$) überein, was die Vermutung stützt, daß man in beiden Verfahren im Wesentlichen die selben Übergänge zwischen lokalisierten Zuständen und der Valenzbandkante beobachtet. Die Amplitude eines EA-Signals dient als ein grobes

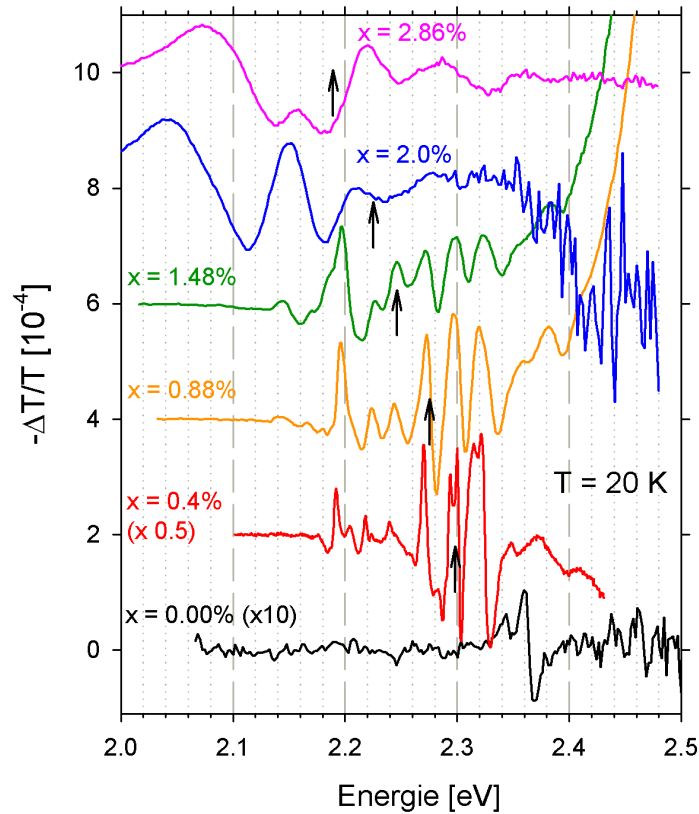


Abbildung 7.15: Spektren der elektromodulierten Transmission einer Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten x bei $T = 20$ K im Energiebereich der Störstellenzustände. $\Delta T/T$ bezeichnet die relative Änderung der Transmission. Die Faktoren, mit denen einige Spektren zur Verbesserung der Übersichtlichkeit skaliert wurden, sind jeweils angegeben. Durch Pfeile wird für alle x diejenige Energie E markiert, die aufgrund eines an die Bandstruktur geordneter Superzellen angepaßten Zweiniveau-Abstoßungsmodells erwartet würde (siehe dazu auch Abb. 7.21).

Maß für den Γ -Charakter eines Überganges bei der jeweiligen Energie. Somit zeigen diese Spektren, daß mit zunehmendem x direkte elektronische Übergänge von der Valenzbandkante in dichtere NN-Paare an Wahrscheinlichkeit gewinnen, während solche in isolierte N-Atome oder Paare mit großen Abständen an Wahrscheinlichkeit verlieren. In Bezug auf die Intensitätsverhältnisse der Signale unterscheiden sich EA- und PL-Spektren deutlich voneinander. So bleiben in der EA-Spektroskopie bis hin zu N-Konzentrationen im Prozentbereich die Paare NN_3 bis NN_6 sowie die isolierten N-Atome dominant, was zeigt, daß diese große Anteile zur Zustandsdichte am Γ -Punkt beitragen. In der PL spielen diese Komplexe dagegen im genannten

Konzentrationsbereich nur noch eine untergeordnete Rolle, was ein Hinweis auf die starke Beeinflussung der Lumineszenzeigenschaften von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ durch Energietransfer zwischen unterschiedlichen N-Zentren ist. So ist etwa die PL-Bande der Schicht mit $x = 1,1\%$ (siehe Abb. 7.3) bereits stark in den Spektralbereich höherer N-Clusterniveaus verschoben, während diese selbst bei $x = 1,48\%$ zu der für Laseranwendungen wichtigen optischen Zustandsdichte noch keinen nennenswerten Beitrag liefern. Erst bei den beiden höchsten Konzentrationen (2,0% und 2,86%) sind die bei niedrigeren Konzentrationen dominanten Signale nicht mehr erkennbar, und es entstehen breite Signale, welche sich bis deutlich unterhalb der Energie des NN_1 -Niveaus erstrecken. Ob diese Signale von niederenergetischen direkten Übergängen oder hauptsächlich von Effekten der an diesen Proben bereits makroskopisch sichtbaren Relaxation herrühren, kann hier nicht abschließend geklärt werden. Käme es, wie in einigen Arbeiten vorgeschlagen wird [Shan2000a, Xin2000b, Buyanova2004a, Buyanova2004c], bereits im Konzentrationsbereich deutlich unterhalb von $x = 1\%$ zur Bildung eines neuen, stickstoffinduzierten Bandes mit wohldefinierter Energie und signifikanter Zustandsdichte am Γ -Punkt, das analog zu E_- in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ eine starke Rotverschiebung mit steigendem x erfährt, dann müßte dieses sich durch ein entsprechendes Signal in den EA-Spektren bemerkbar machen. Ein solches Modulationssignal ist in keinem der Spektren erkennbar. Vielmehr erkennt man, daß die kombinierte Zustandsdichte („ Γ -Charakter“) direkter Übergänge bis deutlich oberhalb von $x = 1\%$ über einen ausgedehnten Energiebereich, jedoch nicht kontinuierlich, verteilt ist. Hinsichtlich des Charakters der tiefsten unbesetzten Zustände unterscheidet sich $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ somit erheblich von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. In Letzterem gehen diese Zustände nämlich aus dem Leitungsband der Wirtskristalls hervor und stellen folglich echte Bandzustände am Γ -Punkt mit hoher Zustandsdichte bei einer jeweils wohldefinierten und mit steigendem x monoton fallenden Energie dar. Während das einfache Zweiniveau-Abstoßungsmodell eine zufriedenstellende Beschreibung der fundamentalen Bandlücke ermöglicht, wenn diese, wie in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, $\text{InN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{InN}_x\text{Sb}_{1-x}$ [Murdin2002], hauptsächlich aus wirtsartigen Bandzuständen gebildet wird, versagt es in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$, wo an den niedrigsten Übergängen unterschiedliche Störstellenniveaus beteiligt sind. Die Pfeile in Abb. 7.15 markieren diejenigen Energiepositionen, an denen das Zweiniveau-Abstoßungsmodell mit dem durch Eoin O'Reilly für geordnete Superzellen berechneten Wechselwirkungsparameter β die Lage des zu E_+ aus Abb. 7.13 gehörigen E_- -Überganges vorhersagt. Man sieht, daß diese

Energien nicht mit bestimmten Signalen zu identifizieren sind, wohl aber die Konzentrationsabhängigkeit des Schwerpunkts der Vielfalt der Modulationssignale recht gut reproduzieren.

In den Spektren der $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit $x \leq 1,48\%$ lassen sich neben den Signalen der Übergänge in Störstellenniveaus auch solche im Bereich der indirekten fundamentalen Bandlücke des Wirtskristalls beobachten. Der Schwerpunkt dieser Signale verlagert sich mit steigendem x leicht zu höheren Energien, was eine Folge der zunehmenden tensilen Verspannung und der damit einhergehenden Blauverschiebung der X-Bandlücke sein kann. Zusätzlich kann die Verschiebung auch mit der zunehmenden Beteiligung von Phononen der lokalen Stickstoffmode an dem indirekten Übergang zusammenhängen, welche eine geringfügig höhere Energie als die optischen und akustischen Phononen aufweist (siehe Kapitel 6) [Thomas1966, Buyanova2001]. Dudiy *et al.* haben mit Hilfe einer Pseudopotentialmethode unter Verwendung großer Superzellen die konzentrationsabhängigen Beiträge von Γ -, X- und L-artigen Zuständen zur Zustandsdichte in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ berechnet [Dudiy2004]. Sie beobachteten einen Anstieg der Γ -artigen Zustandsdichte bei Energien unterhalb des X-Leitungsbandminimums von GaP und eine tendenzielle Rotverschiebung ihres Schwerpunkts. Die scharfen, mit bestimmten N-Konfigurationen identifizierbaren Strukturen der hier gezeigten EA-Spektren werden durch diese Modellierungen allerdings nicht wiedergegeben. Zusätzlich sagen Letztere eine Rotverschiebung eines Maximums in der X-Zustandsdichte voraus, während ein weiteres Maximum energetisch konstant bleibt. In den hier gezeigten EA-Spektren ist kein Anzeichen einer Rotverschiebung einer Komponente des X-Leitungsbandminimums erkennbar. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein sich zu niedrigeren Energien verschiebender Anteil bereits bei der niedrigsten untersuchten Konzentration ($x = 0,4\%$) durch die intensiven Signale im Bereich der Störstellenniveaus überdeckt wird. Allerdings wurde auch in Untersuchungen zur Resonanz-Ramanstreuung an einer Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten kein rotverschiebender, sondern ausschließlich ein energiefester Peak im Spektralbereich der fundamentalen Bandlücke von GaP gefunden [Yoon2003].

Weitere Bestätigung erfahren die Erkenntnisse über den Energiebereich der X-Bandlücke und darunter durch Photostrommessungen, die an der selben Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten durchgeführt wurden, welche auch bei den EA-Messungen Verwendung fanden. Dabei wurde die jeweilige Probe im Prinzip wie eine Solarzelle betrieben, was aufgrund ihres Aufbaus aus einem p-dotierten Substrat, einer semi-

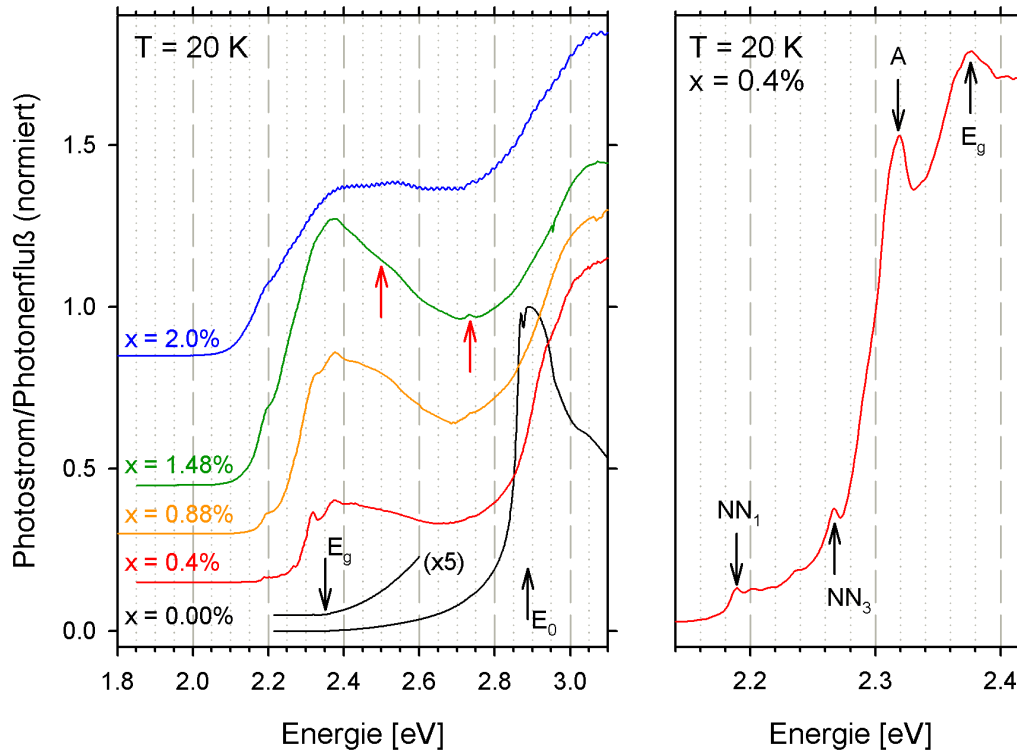


Abbildung 7.16: Photonenflußkorrigierte und normierte Photostromspektren der Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten x bei $T=20\text{ K}$. Schwarze Pfeile markieren die Energien der indirekten und direkten Bandlücke von GaP, während rote Pfeile auf höhere Zustände von NN_2 -Komplexen hinweisen. Der rechte Graph gibt eine detaillierte Zuordnung der Photostromsignale im niedrigen Energiebereich anhand des Spektrums der am schwächsten dotierten Probe.

isolierenden, isovalent dotierten $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schicht sowie einer n-dotierten Deckschicht möglich ist. Die auf den einfallenden Photonenfluß normierten Photostrom- (PC-) Spektren sind in Abb. 7.16 dargestellt. Das PC-Spektrum von binärem GaP wird durch ein starkes Signal an der direkten Bandlücke (2,85 eV) mit einem zugehörigen scharfen exzitonischen Peak (2,82 eV) dominiert. Daneben ist ein langsamer Anstieg des Stroms von 2,35 eV ausgehend zu beobachten, wo die schwache Absorption der indirekten X-Bandlücke einsetzt. Der Einbau von N-Atomen führt zu drei wesentlichen Veränderungen in den PC-Spektren: (i) Das Verhältnis der Intensitäten der beiden für GaP beobachteten Signale verändert sich zu Gunsten des indirekten, niederenergetischen Überganges. Das entsprechende Signal wird bereits bei dem geringsten untersuchten N-Gehalt von $x=0,4\%$ zu einem lokalen Maximum im Spektrum, während es bei $x=0,0\%$ lediglich einen Sprung in der Steigung des

Spektrums darstellt. Eine verstärkte Absorption an der indirekten Bandlücke wird vermutlich durch eine Aufweichung der Quasiimpulserhaltung aufgrund der störstelleninduzierten Brechung der Translationssymmetrie des Kristalls hervorgerufen. Die Energie dieses Überganges ändert sich dabei bis zur Konzentration $x = 1,48\%$ nicht signifikant, wodurch der Befund aus den EA-Spektren bestätigt wird. (ii) Weitere scharfe Signale tauchen im Spektralbereich der lokalisierten N-Niveaus unterhalb von 2,35 eV auf. Mit zunehmendem x verbreitern sich diese Signale, ohne sich dabei merklich zu verschieben, was wiederum analog zu der Entwicklung der Modulationssignale in den EA-Spektren ist. Die Tatsache, daß lokalisierte Zustände überhaupt zum Photostrom beitragen, ergibt sich aus dem eingebauten Feld in der verwendeten Probenstruktur, welches dazu führt, daß die Bandstruktur räumlich verkippt ist und Elektronen somit aus den Haftstellen in das Leitungsband tunneln können. (iii) Im Energiebereich zwischen der indirekten und der direkten Bandlücke entstehen ebenfalls spektrale Strukturen, die den N-induzierten Störstellen zugeschrieben werden können. Es handelt sich um eine breite Schulter an der hochenergetischen Seite des Signals der indirekten Bandlücke bei etwa 2,50 eV, sowie um ein schärferes Signal nahe dem Minimum des Photostroms zwischen indirekter und direkter Lücke bei 2,73 eV. Letzteres ist bei der Probe mit $x = 1,48\%$ ein Peak, während es bei den übrigen Schichten als eine Schulter erscheint. Beide Strukturen sind höchstwahrscheinlich mit höherenergetischen Zuständen der NN_2 -Paare zu identifizieren, welche von Dudiy *et al.* in ihren Berechnungen vorhergesagt [Dudiy2004] und später in PL-Anregungsmessungen experimentell bestätigt wurden [Dudiy2006]. Von allen oberhalb der Leitungsbandkante gelegenen N-Clusterzuständen sind diese beiden laut den Berechnungen diejenigen mit den größten Γ -Anteilen in ihren Wellenfunktionen. Daher ist es verständlich, daß genau diese in optischen Meßverfahren nachgewiesen werden können. (iv) Das zur direkten Bandlücke gehörige Signal in den PC-Spektren erscheint bereits bei niedriger Konzentration gegenüber reinem GaP blauverschoben. Ein klarer Trend im Sinne einer kontinuierlichen Verschiebung mit x ist dabei nicht erkennbar, worin die hier gezeigten PC-Spektren wiederum stark den von Dudiy *et al.* publizierten PL-Anregungsspektren ähneln. Insgesamt erkennt man insbesondere im Energiebereich oberhalb der indirekten Bandlücke eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen den PC- und den PL-Anregungsspektren. Dies wird anhand von Abb. 7.17 deutlich, wo eigene PL-Anregungsspektren der Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten aufgetragen sind. Diese wurden

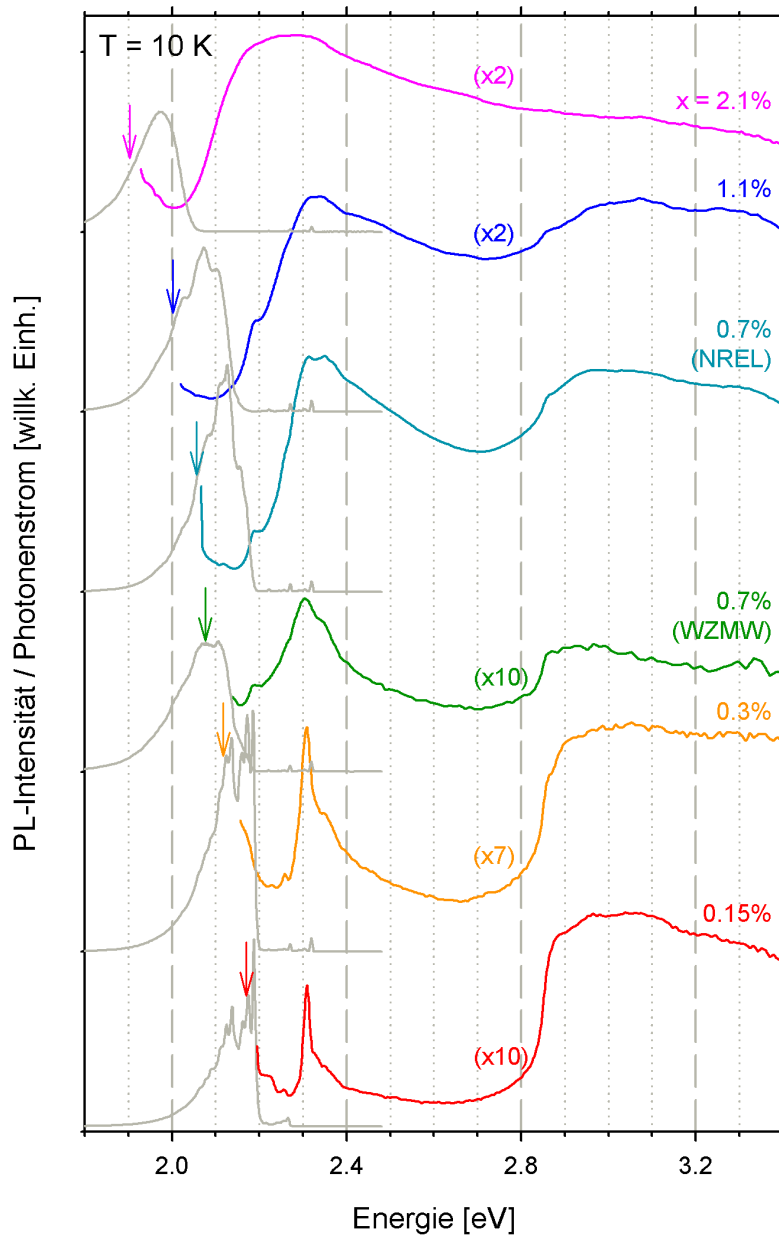


Abbildung 7.17: Photonenflußkorrigierte Photolumineszenz-Anregungsspektren der Serie von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten, aufgenommen bei $T = 10\text{ K}$. Zur Orientierung sind in grau die PL-Spektren der jeweiligen Proben eingezeichnet und die Detektionsenergien mit Pfeilen markiert. Wegen der stark unterschiedlichen Intensitäten wurden die PL-Anregungsspektren mit den angegebenen Faktoren skaliert.

jeweils auf der niederenergetischen Seite des Maximums der ebenfalls zur Übersicht dargestellten PL an den mit Pfeilen markierten Energiepositionen detektiert. Dabei wurde am Monochromator auf der Detektionsseite die maximal mögliche Spaltbreite eingestellt, so daß die Lumineszenz jeweils über einen Bereich von einigen 10 meV um

die zentrale Detektionsenergie herum aufintegriert wurde. Bei den Schichten mit wenig Stickstoff ist auf diese Weise garantiert, daß man nicht lediglich selektiv die Anregung einer bestimmten Art von N-Komplexen auswertet. Auch in diesen Spektren zeichnen sich wieder Merkmale an denjenigen Energiepositionen ab, die den bekannten N-Paarzuständen zugeordnet werden. Man findet die selbe Tendenz wie in den Modulationsspektren und PL-Spektren, nämlich einen zunehmenden Beitrag der Zustände engerer Paare mit wachsendem x . Die maximale Anregung ist jedoch bei allen Proben, also selbst noch bei der am höchsten dotierten ($x = 2,1\%$), im Bereich der A-Linie der isolierten N-Atome zu finden. Allerdings erstreckt sich die Anregungsbande bei dieser Konzentration zu deutlich niedrigeren Energien, und ebenso wie im PC-Spektrum in diesem Konzentrationsbereich sind keine Charakteristika spezieller N-Zentren mehr erkennbar. Dies ist ein erneutes Indiz für die zunehmende Wechselwirkung von N-Paaren mit weiteren in der Nähe befindlichen N-Atomen, sowie für wachsende Beiträge größerer Cluster zur elektronischen Zustandsdichte.

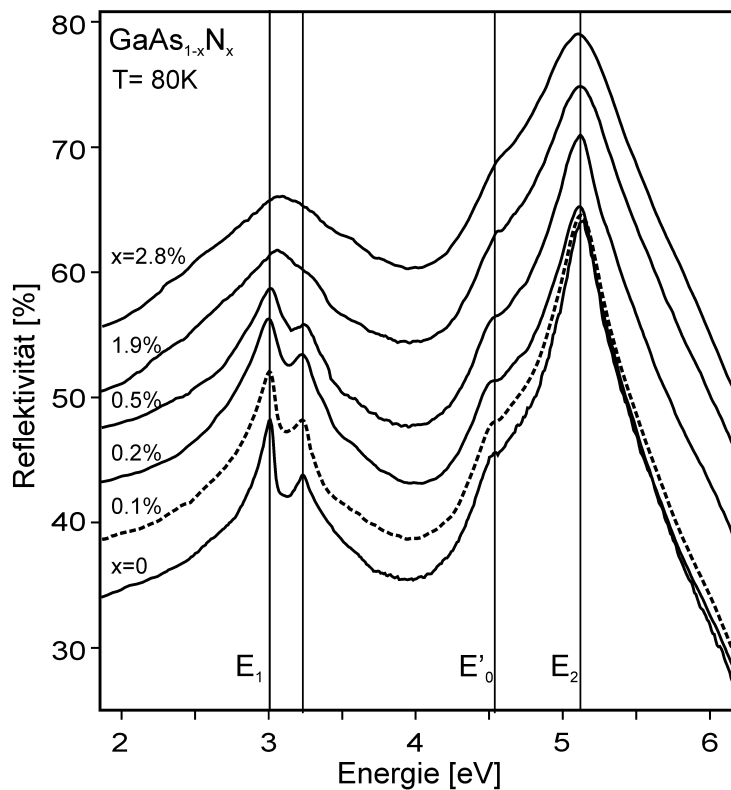


Abbildung 7.18: Eine Serie von Reflexionsspektren der $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten x bei $T = 80$ K. Vertikale Linien ordnen die Hauptmerkmale der Spektren höheren Übergängen in der Bandstruktur zu. Aus [Grüning2004].

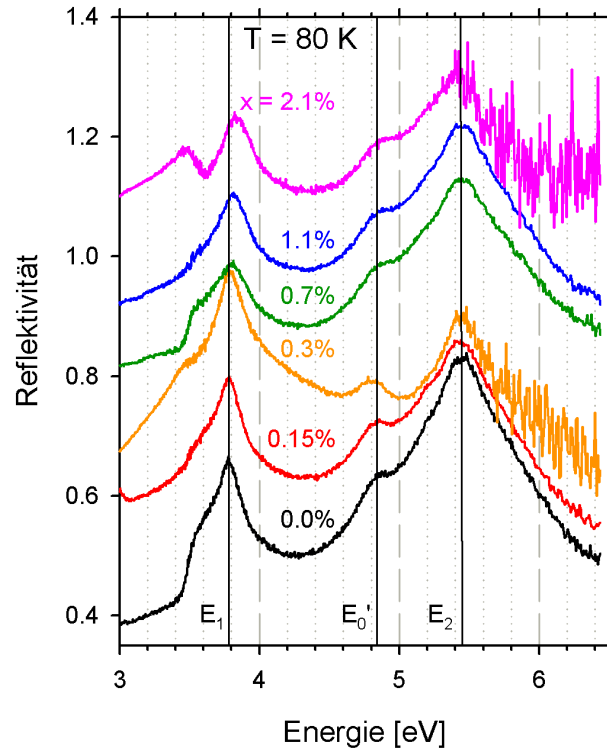


Abbildung 7.19: Eine Serie von Reflexionsspektren der $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten x bei $T = 80 \text{ K}$. Durch vertikale Linien wird eine Zuordnung der Hauptcharakteristika vorgenommen.

Das Verschwimmen der spektralen Merkmale bestimmter N-Komplexe in den PC-Spektren und PL-Anregungsspektren passiert im selben Konzentrationsbereich, in dem auch die scharfen Strukturen der EA-Spektren verschwinden. Man kann daher vermuten, daß bei N-Gehalten zwischen $x = 1,5\%$ und $x = 2\%$ der Anteil von N-Atomen und N-Paaren, welche als elektronisch isoliert von anderen N-Atomen betrachtet werden können, vernachlässigbar gering wird.

Im Gegensatz zu den E_- und E_+ -Übergängen, werden die Energien der höheren optischen Übergänge, wie etwa E_1 und $E_1 + \Delta_1$ am L-Punkt, E'_0 am Γ -Punkt sowie E_2 und $E_2 + \Delta_2$ am X-Punkt in beiden ternären Mischkristallsystemen nur geringfügig durch den Stickstoffeinbau beeinflusst. Man erkennt dies in Abb. 7.18 und 7.19, wo gewöhnliche (also unmodulierte) Reflexionsspektren der Serien von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ - und $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten dargestellt sind. Im Falle von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ist mit steigendem x eine starke Verbreiterung der genannten Übergänge zu erkennen. Darin spiegelt sich erneut die massive Störung des GaAs-Kristalls durch den Störstellencharakter der N-Atome wider. In $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ ist die Verbreiterung weniger deutlich ausgeprägt, was sich

qualitativ dadurch erklären läßt, daß der Atomgrößenunterschied zwischen N und P geringer ist als zwischen N und As und somit die stickstoffinduzierte Störung in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ geringer ist als in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Bei der $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Serie kann der durch Spin-Bahn-Kopplung abgespaltene Übergang $E_1 + \Delta_1$ im Gegensatz zur $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ -Serie nicht aufgelöst werden, weil die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ nur etwa ein Drittel von derjenigen in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ beträgt. Die Übergänge am L-Punkt zeigen in beiden Materialsystemen eine leichte Blauverschiebung, die kleiner ist als ihre energetische Breite. Dagegen bleiben die Energien der Übergänge am X-Punkt im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Bei den Strukturen unterhalb der Energie E_1 in den Spektren von Ga(N,P) (Abb. 7.19) handelt es sich vermutlich um Meßartefakte, die aus dem Linienspektrum der verwendeten Deuteriumlampe resultieren. Ähnliche Resultate für die höherenergetischen Übergänge wurden auch von anderen Gruppen mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren wie Elektreflexion, spektroskopischer Ellipsometrie und Reflexionsmessungen gewonnen [Grüning1999, Leibiger2000, Perkins2001, Hung2000, Leibiger2002, Wagner2000].

7.3 Zur vereinheitlichenden Theorie der Bandbildung und ihrem Vergleich mit dem Experiment

7.3.1 Entwicklungsstufen der theoretischen Beschreibung

Wie bereits weiter vorne in diesem Kapitel erwähnt wurde, eignet sich das Zweiniveau-Abstoßungsmodell für eine empirische Beschreibung der starken Bandlückenverkleinerung in III-N-V-Halbleiterlegierungen mit direkter Bandlücke, falls der elektronische Zustand isolierter N-Atome mit dem Leitungsband resonant ist. Durch die Wechselwirkung zwischen der Leitungsbandkante des Wirtskristalls mit der Wellenfunktion Ψ_{C0} bei der Energie E_{C0} einerseits und einem höherenergetischen Band aus resonanten Defektzuständen mit der Wellenfunktion Ψ_{N0} bei der Energie E_{N0} andererseits, erhält man die Energie E des Leitungsbandminimums des Mischkristalls als den niedrigeren der beiden Eigenwerte der Matrix [Shan1999]

$$H = \begin{pmatrix} E_N & V_{NC} \\ V_{NC} & E_{C0} \end{pmatrix}$$

(Gl. 7.10).

Hierbei skaliert die Stärke der Wechselwirkung V_{NC} zwischen den quasi-lokalisierten N-Störstellenzuständen und der Leitungsbandkante des Wirtsmaterials mit der N-Konzentration x nach

$$V_{NC} = \beta\sqrt{x} \quad (\text{Gl. 7.11}),$$

mit $\beta \approx 2,04$ eV für Ga(N,As). Dies wurde durch detaillierte Rechnungen auf Grundlage der Näherung von stark gebundenen Elektron her („Tight-Binding“, abgekürzt „TB“) gefunden [Lindsay1999] und befindet sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden aus Abschnitt 7.2. Außerdem wurde durch diese Modellierung die lineare Variation der Leitungsbandenergie mit x , die man im Zweiniveaumodell annimmt, bestätigt.

In der Gruppe von Prof. Eoin P. O'Reilly wurden unterschiedliche Arten von Tight-Binding-Superzellenrechnungen durchgeführt, um für die ternären Materialien Ga(N,As) und Ga(N,P) den Einfluß der Unordnung im Gruppe-V-Untergitter auf die elektronischen Eigenschaften näher zu untersuchen. In den Rechnungen für geordnete Strukturen enthält jede Superzelle genau ein N-Atom, und die N-Konzentration der Modellegierung ist folglich durch die Gesamt-Atomzahl der einzelnen Superzelle bestimmt. Somit ist in dem aus solchen Superzellen aufgebauten Kristall der Abstand eines jeden N-Atoms zu dem nächstgelegenen N-Atom gleich. Durch dieses Modell wird in Ga(N,As) die experimentell beobachtete Bandlückenvariation und die Bandabstoßung zwischen E_- und E_+ gut reproduziert. Trotz der in dieser Hinsicht guten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist es offensichtlich, daß durch solche geordneten Strukturen keine umfassend korrekte Beschreibung des realen Kristalls gelingen kann, weil in Letzterem eine mehr oder weniger zufällige räumliche Verteilung der N-Atome vorliegt. So hat sich gezeigt, daß etwa die experimentell bestimmte Variation der effektiven Elektronenmasse in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ mit x nicht den nach dem geordneten Modell erwarteten glatten Verlauf zeigt [Masia2006].

Der Einfluß der Unordnung wurde versuchsweise durch Berechnungen von 1000-atomigen $\text{Ga}_{500}\text{N}_M\text{As}_{500-M}$ -Superzellen mit einer zufälligen Anordnung der N-Atome modelliert. Hier wurde eine deutliche Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der jeweiligen räumlichen Verteilung der N-Atome innerhalb der Superzelle festgestellt [Lindsay2004b]. Dieses Resultat wird in Abb. 7.20 illustriert, wo die offenen Symbole die berechneten Energien der Leitungsbandkante für fünf unterschiedliche Superzellen mit $M = 5, 10$ und 15 (bzw. N-Konzentrationen $x = 1\%, 2\%$ und 3%) angeben. Für die

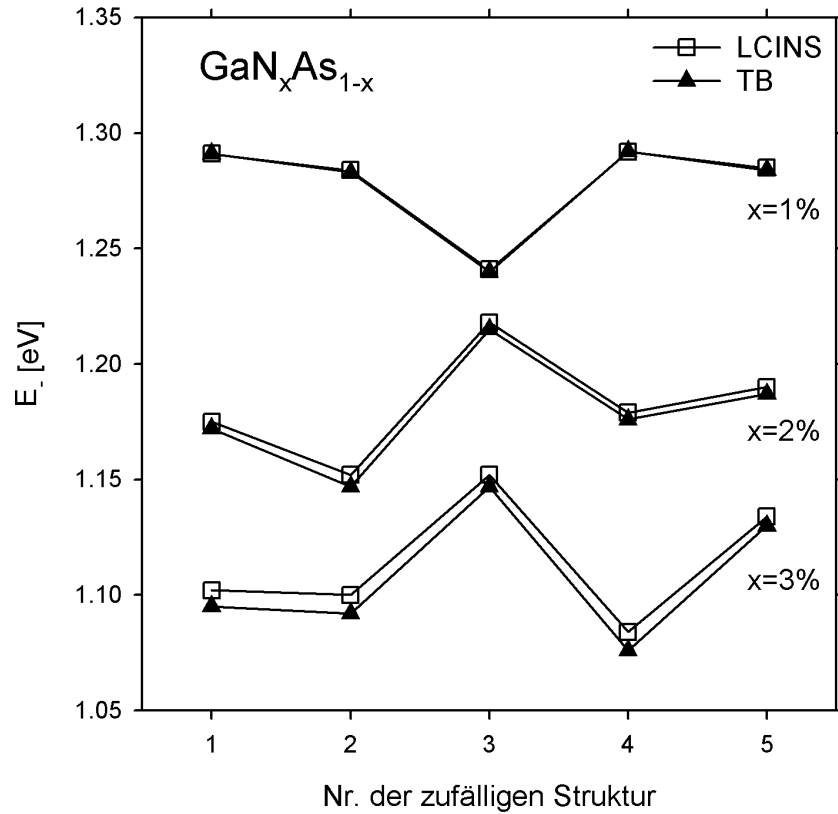


Abbildung 7.20: Variation der Leitungsbandkante über mehrere $\text{Ga}_{500}\text{N}_M\text{As}_{1-M}$ -Superzellenstrukturen mit unterschiedlichen zufälligen Anordnungen der N-Atome, berechnet nach der Tight-Binding-Methode (gefüllte Dreiecke) und nach der LCINS-Methode (offene Quadrate) für $M = 5$, $M = 10$ und $M = 15$.

betrachteten Strukturen mit $x = 3\%$ variiert E_c aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Konfigurationen der N-Atome um 70 meV und bereits für $x = 1\%$ um 50 meV. Dieses Ergebnis verdeutlicht die Bedeutung der Wahl einer ausreichend großen Superzelle, um die Einflüsse unterschiedlicher lokaler Stickstoffumgebungen herauszumitteln. In Ga(N,P) liegt das Γ_{1C} -artige Leitungsbandminimum des GaP-Wirtskristalls etwa 570 meV oberhalb des isolierten N-Störstellenniveaus. Im Rahmen des einfachen Zweiniveau-Abstoßungsmodells erwartet man daher für die tiefsten unbesetzten Zustände der Ga(N,P)-Legierung hauptsächlich einen N-Störstellencharakter mit der Wellenfunktion Ψ_{N0} und lediglich eine geringe Beimischung des GaP-artigen Γ -Zustandes Ψ_{C0} . Zur Modellierung des Ga(N,P)-Systems wurden die gleichen Schritte ausgeführt, die oben für Ga(N,As) beschrieben sind [Harris2007]. Analog zu den Berechnungen geordneter Ga(N,As)-Strukturen,

wurde zunächst für geordnete $\text{Ga}_M\text{N}_1\text{P}_{M-1}$ -Superzellen mit $32 \leq M \leq 864$ ($0,12\% \leq x \leq 3,1\%$) ein sp^3s^* Tight-Binding-Hamiltonoperator verwendet, um die Entwicklung des tiefsten Leitungsbandzustandes

$$\Psi_- = \alpha_N \Psi_{N0} + \alpha_C \Psi_{C0} \quad (\text{Gl. 7.12})$$

zu berechnen. Man kann damit für jede der geordneten Superzellen einen einzelnen N-artigen Zustand unterhalb der Leitungsbandkante von GaP bestimmen. Dabei sieht man, daß die Entwicklung der Bandstruktur geordneter Ga(N,P)-Strukturen gut durch eine abstoßende Wechselwirkung zwischen diesem Niveau und dem Γ -artigen GaP-Leitungsbandminimum parametrisiert werden kann. Das so berechnete Matrixelement zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen dem N- und dem Γ -Zustand variiert mit der N-Konzentration x ebenfalls wie $\beta\sqrt{x}$, wobei $\beta = 1,7$ eV kleiner ist als der für Ga(N,As) berechnete Wert. Dies ist Ausdruck der im Vergleich zur Größendifferenz zwischen N und As geringeren Größendifferenz zwischen N und P. In Abschnitt 7.2 (siehe Abb. 7.13) wurde gezeigt, daß mit den Parametern aus diesem Modell die Konzentrationsabhängigkeit der E_+ -Bandlücke recht gut reproduziert wird.

Andererseits hat sich experimentell gezeigt, daß das geordnete Modell im Bereich der tiefsten Leitungsbandzustände von Ga(N,P) keine befriedigende Beschreibung ermöglicht, da die elektronische Zustandsdichte in diesem Bereich über eine Vielzahl recht scharfer Energieniveaus verteilt ist, während das Zweiniveaumodell einen einzelnen, Γ -artigen E_- -Zustand von wohldefinierter Energie vorhersagt. Somit ist im Falle von Ga(N,P) die Berücksichtigung der unterschiedlichen Stickstoffkonfigurationen offenbar noch bedeutender als bei Ga(N,As).

In Abb. 7.21 sind für verschiedene x die Energien der tiefsten Leitungsbandzustände ungefähr 1000-atomiger $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Superzellen mit zufällig angeordneten N-Atomen dargestellt, die wieder nach der TB-Näherung berechnet wurden. Wie man leicht erkennt, hängt hier, ähnlich wie in Ga(N,As), die Energie des tiefsten unbesetzten Zustandes explizit von den relativen Positionen der N-Atome und deren Wechselwirkungen ab. Tatsächlich ist für $x \geq 2\%$ die Variation der Energie des tiefsten N-artigen Zustandes bei festem x sogar größer als die gesamte nach dem geordneten Strukturmodell erwartete Rotverschiebung der E_- -Bandlücke zwischen $x = 0\%$ und $x = 5\%$. Weiterhin ist, im Gegensatz zum geordneten Modell, der Γ -Charakter für jede einzelne Superzellenrechnung über mehrere N-artige Zustände verteilt, wobei das

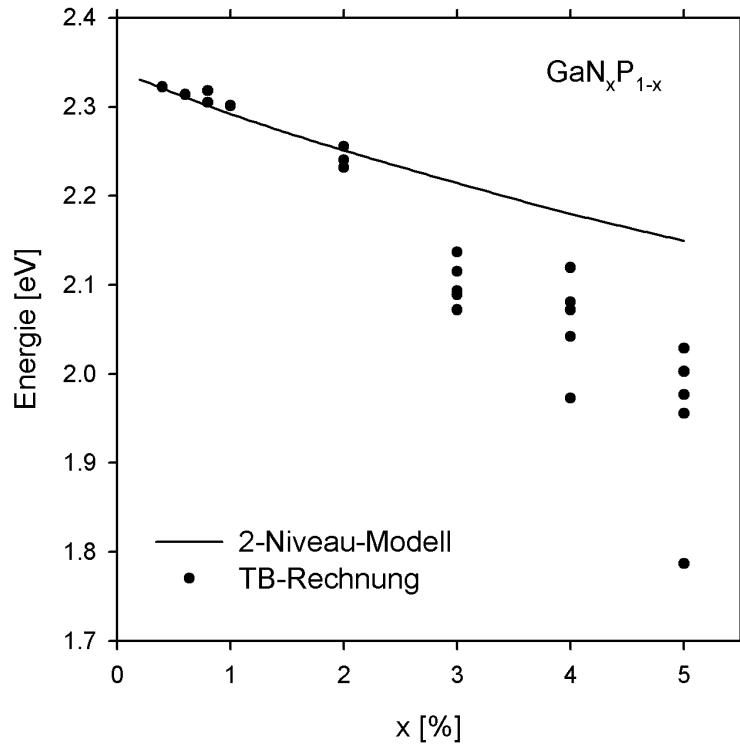


Abbildung 7.21: Energien des niedrigsten unbesetzten Zustandes von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ für unterschiedliche Supercellen mit zufälligen Anordnungen der N-Atome, berechnet nach der Tight-Binding-Methode (gefüllte Kreise). Die durchgezogene Kurve gibt die Variation von E nach einem Zweiniveau-Abstoßungsmodell an, das an die Bandstruktur geordneter $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Supercellen angepaßt wurde.

Spektrum des Γ -Charakters sich stark zwischen den unterschiedlichen Supercellenrechnungen unterscheidet (hier nicht gezeigt).

Alternativ zu Berechnungen nach der Tight-Binding-Methode, wurde durch Dudiy *et al.* versucht, die optischen Spektren von Ga(N,P) mit Hilfe der Pseudopotentialmethode zu erklären [Dudiy2006]. Jedoch können auch diese *ab-initio*-Berechnungen die in Abschnitt 7.2 gezeigte Verteilung direkter optischer Übergänge im Energiebereich unterhalb der fundamentalen indirekten Bandlücke des GaP-Wirtskristalls nicht zufriedenstellend erklären. Insbesondere fällt auf, daß die in EA-Spektren (Abb. 7.15) detektierten scharfen optischen Übergänge dadurch nicht beschrieben werden können. Die vermutlich entscheidende Schwäche des von Dudiy *et al.* verwendeten Modells ist die Tatsache, daß die angenommenen Supercellen zwar eine zufällige räumliche Verteilung der N-Atome aufweisen, jedoch mit insgesamt wenigen tausend Atomen

noch immer zu klein sind, um eine ausreichende Mittelung über die im realen Kristall möglichen Konfigurationen zuzulassen.

Insgesamt ist es also für Ga(N,As), und noch mehr für Ga(N,P), notwendig, wesentlich größere Superzellen zu wählen, um die Effekte der zufälligen Verteilung von N-Atomen zu minimieren. Es ist erforderlich, mehrere tausend Störstellenatome in einer Superzelle zu plazieren, was mit dem detaillierten TB-Modell aufgrund begrenzter Rechnerkapazitäten nicht behandelt werden kann.

Um dieses Problem zu vereinfachen, wurde das Zweiniveau-Abstoßungsmodell zu einem Mehrniveau-Abstoßungsmodell erweitert, in dem explizit die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlich konfigurierten N-Atomen und der Leitungsbandkante einbezogen wurden. In diesem Ansatz wird zunächst eine Linearkombination isolierter N-Zustände in der Superzelle (Linear Combination of Isolated Nitrogen States, abgekürzt „LCINS“) gebildet, und danach deren Wechselwirkung mit dem Γ -artigen Leitungsbandminimum ausgewertet.

Die Einflüsse der Vielzahl möglicher räumlicher Konfigurationen von N-Störstellen werden modelliert, indem man bis zu $L = 10000$ N-Atome zufällig auf die Gruppe-V-Gitterplätze einer $\text{Ga}_M\text{N}_L\text{V}_{M-L}$ -Superzelle ($V = \text{P, As}$) mit insgesamt $2M$ Atomen und dem N-Gehalt $x = L/M$ verteilt. Ein Tight-Binding-Hamiltonoperator dient dazu, die sich aus den Wechselwirkungen zwischen den zufällig angeordneten N-Atomen ergebenden Wellenfunktionen Ψ_{Nl} ($l = 1, \dots, L$) und die zugehörigen Energien ε_l zu berechnen [Lindsay2004a]. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Γ -artigen Leitungsbandzustand Ψ_C von GaAs und dem l -ten N-artigen Niveau ist dann gegeben durch

$$V_{Nl} = \langle \Psi_{Nl} | H | \Psi_C \rangle \quad (\text{Gl. 7.13})$$

mit dem vollständigen Hamiltonoperator H des Ga(N,V)-Kristalls. Die Wellenfunktionen ϕ_i des Mischkristalls und deren Leitungsbandenergien E_i werden durch die Diagonalisierung des $(L+1) \times (L+1)$ -dimensionalen Hamiltonoperators H nach

$$H_{ij}\phi_i = E_i\phi_i \quad (\text{Gl. 7.14})$$

bestimmt, wobei gilt $H_{ll} = \varepsilon_l$, $l = 1, \dots, L$; $H_{L+1,L+1} = E_{C0}$, $H_{l,L+1} = H_{L+1,l} = V_{Nl}$ und andernfalls $H_{ij} = 0$.

Während eine vollständige TB-Rechnung die Wechselwirkungen der Vielzahl der N-Defektzustände mit dem gesamten Leitungsband berücksichtigt, beschränkt sich also die LCINS-Methode auf das Γ -Leitungsbandminimum. Nur so ist es möglich, die Rechnungen für Superszellen der genannten Größe durchzuführen.

7.3.2 Ergebnisse der LCINS-Modellierung von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$

Die offenen Symbole in Abb. 7.20 geben die nach dem LCINS-Modell berechneten Bandlückenenergien für 1000-atomige ungeordnete Superszellen an. Sie befinden sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der detaillierten Tight-Binding-Rechnungen (gefüllte Symbole), was die Praxistauglichkeit des Ansatzes bestätigt. Das LCINS-Verfahren ermöglicht es nun, die statistische räumliche Verteilung der Störstellen explizit zu berücksichtigen, indem man die Superszellen um

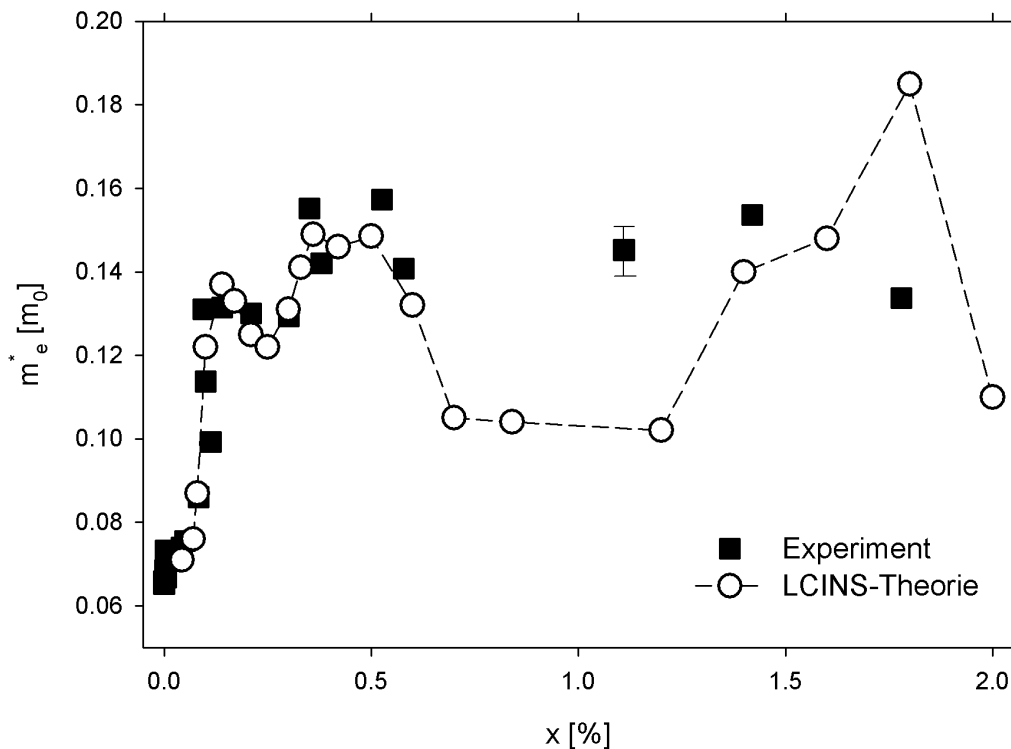


Abbildung 7.22: Gemessene (gefüllte Quadrate) und nach der LCINS-Theorie berechnete (offene Kreise) Werte der effektiven Elektronenmasse in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ als Funktion der N-Konzentration x . Der vertikale Balken an einem der Punkte gibt die typische experimentelle Unsicherheit der Meßwerte an.

etwa drei Größenordnungen erweitert. Durch die großen Ausmaße der Superzellen werden nun praktisch alle möglichen N-Paar- und N-Clusterzustände einbezogen.

Abb. 7.22 bestätigt den grundsätzlichen Wert dieses theoretischen Zugangs durch einen Vergleich zwischen der experimentell bestimmten konzentrationsabhängigen Variation der effektiven Elektronenmassen und der nach dem LCINS-Verfahren berechneten Variation [Masia2006]. In guter Übereinstimmung mit dem theoretisch vorhergesagten Anstieg der effektiven Elektronenmasse zeigt sich, daß die E_- -Bandkante, wenn sie in Resonanz mit N-Paar- und N-Clusterzuständen gerät, mit diesen Niveaus hybridisiert, was zu dem Anstieg der gemessenen Masse m_e an der Bandkante führt.

Mit Hilfe der LCINS-Methode konnte erstmals eine theoretische Bestätigung des experimentell beobachteten E_+ -Zustandes erbracht werden. Der sogenannte „ Γ -Charakter“

$$G_{\Gamma}(E) = \sum_i \left| \langle \phi_i | \Psi_C \rangle \right|^2 \delta(E - E_i) \quad (\text{Gl. 7.15})$$

ist die Projektion der tiefsten unbesetzten Mischkristallzustände, welche durch Wechselwirkung der N-Zustände mit dem Leitungsbandminimum gebildet werden, auf das ungestörte Leitungsbandminimum des GaV-Wirtskristalls. Diese Größe ist in Abb. 7.23 für die Konzentrationen $x = 0,2\%$ und $x = 2,0\%$ spektral aufgetragen. Man findet in diesen Spektren einen tiefen Zustand mit ausgeprägtem Γ -Charakter um 50%, der aus der Leitungsbandkante E_0 hervorgeht und mit dem E_- -Niveau zu identifizieren ist. E_+ zeigt sich für $x \geq 0,2\%$ als ein scharfer Peak deutlich oberhalb des Energieniveaus isolierter N-Atome, der sich mit steigendem x blau verschiebt. In dem kreisförmigen Einschub, in dem dieser Energiebereich vergrößert dargestellt ist, sieht man, daß für $x = 0,1\%$ die Γ -artigen Zustände noch kein ausgeprägtes Maximum aufweisen, welches mit E_+ identifizierbar wäre. Dies kann auf eine Hybridisierung des E_+ -Zustandes mit den N-artigen Zuständen zurückgeführt werden. Erst für $x \geq 0,2\%$ findet dagegen eine starke Konzentration des Γ -Charakters an einer mit steigendem x blau verschiebenden spektralen Position statt. Hier stellt sich also heraus, daß das Fehlen des E_+ -Signals in den PR-Spektren bei $x < 0,2\%$ (Abb. 7.8) nicht auf eine Überlagerung von E_+ und $E_- + \Delta_0$ zurückzuführen ist, sondern seine Bildung tatsächlich erst bei etwa $x = 0,2\%$ stattfindet. Angesichts der breiten energetischen Verteilung der nicht mit Wirtszuständen wechselwirkenden N-Niveaus ist diese scharfe spektrale Anhäufung von Γ -Charakter bemerkenswert. Sie ist es, die dem einfachen Zweiniveau-

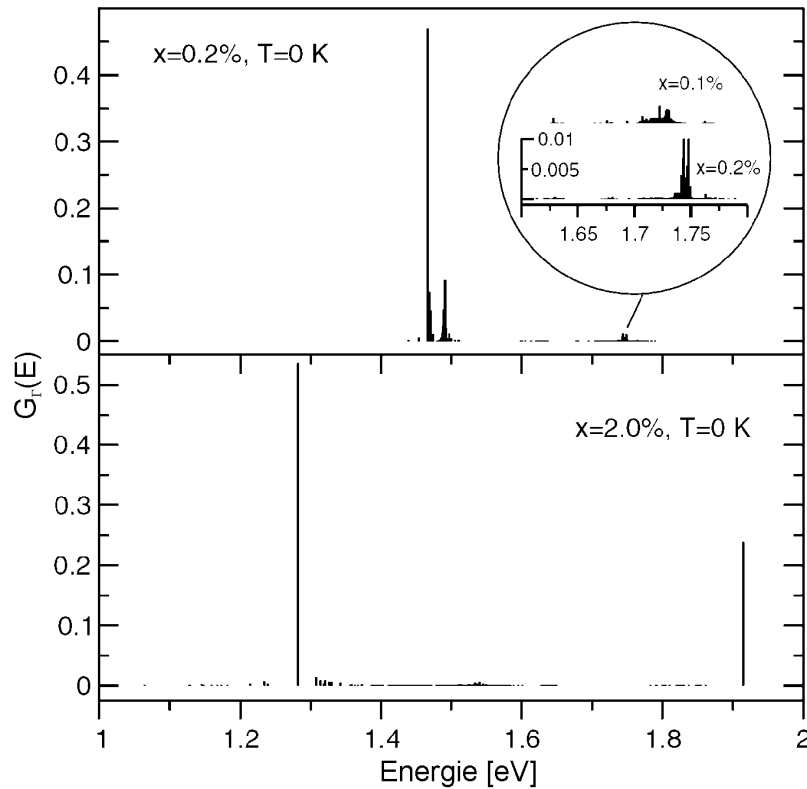


Abbildung 7.23: Spektren des Γ -Charakters $G_{\Gamma}(E)$ für $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ mit $x = 0,2\%$ und $x = 2,0\%$, berechnet nach dem LCINS-Verfahren für riesige, ungeordnete Superzellen. Der Einschub zeigt eine vergrößerte Darstellung für $x = 0,1\%$ und $x = 0,2\%$. Aus [Lindsay2004a].

Abstoßungsmodell zu seinem Erfolg in Ga(N,As) verhilft. Ebenso bemerkenswert ist die Tatsache, daß der hauptsächlich aus lokalisierten N-Störstellen gebildete E_+ -Zustand eine starke Blauverschiebung vollführt, obwohl sich mit steigender Konzentration der Schwerpunkt der nicht mit dem Leitungsband wechselwirkenden N-Zustände aufgrund der wachsenden Beiträge näherer NN-Paare und Cluster tendenziell eher zu niedrigeren Energien verschiebt. In Ga(N,As) überwiegt daher offensichtlich der Effekt der mit x ansteigenden Wechselwirkung zwischen lokalisierten Zuständen und Bandzuständen den Effekt der x -abhängigen Konfigurationsstatistik. Die herausragende Bedeutung der Niveauabstoßung in diesem Materialsystem wird zusätzlich durch den hohen Γ -Charakter belegt, der für den E_+ -Zustand bei $x = 2\%$ mit etwa 25% angegeben wird. Insgesamt beobachtet man eine gute Übereinstimmung der aus den LCINS-Spektren bestimmten Konzentrationsabhängigkeit von E_- und E_+ mit dem beobachteten Bandabstoßungsverhalten.

7.3.3 Ergebnisse der LCINS-Modellierung von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$

Die Einflüsse der Vielzahl möglicher räumlicher Stickstoffkonfigurationen wurden für Ga(N,P) modelliert, indem $L = 5000$ N-Atome zufällig auf die Gruppe-V-Gitterplätze einer $\text{Ga}_M\text{N}_L\text{P}_{M-L}$ -Superzelle mit insgesamt $2M$ Atomen und dem N-Gehalt $x = L/M$ verteilt wurden.

Die schwarzen offenen Histogramme in Abb. 7.24 stellen die nach der LCINS-Methode berechnete Entwicklung der Wechselwirkung $V_N(E)$ zwischen dem Γ -artigen GaP-Leitungsbandzustand und den N-Störstellenzuständen ε_l mit der Stickstoffkonzentration dar. $V_N(E)$ ist gegeben durch

$$V_N(E) = \sum_l |V_{Nl}|^2 T(E - \varepsilon_l) \quad (\text{Gl. 7.16}),$$

worin $T(E)$ eine Zylinderfunktion der Breite 2 meV mit Einheitsfläche darstellt. Für niedrige N-Gehalte konzentriert sich die Wechselwirkung hauptsächlich auf Zustände nahe der Energie des isolierten N-Zustandes ($E_N = 2,306$ eV). Ein von NN-Paaren in (110)-Anordnung („NN₁“) herrührendes Maximum wird bei etwa 2,18 eV beobachtet, ebenso wie weitere Merkmale bei 2,282 eV und 2,298 eV, die auf Paare in (220)- bzw. (221)-Anordnung („NN₂“ und „NN₃“) zurückzuführen sind. Diese berechneten Energien zeigen eine gute Übereinstimmung mit den dominanten Signalen in Photolumineszenzspektren von $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Proben mit sehr geringen Konzentrationen ($x = 0,05\%$) [Felici2005]. Dadurch wird bestätigt, daß das hier verwendete Modell auch in Ga(N,P) eine zufriedenstellende Beschreibung der N-Störstellenzustände ermöglicht.

Die roten gefüllten Histogramme in Abb. 7.24 zeigen das Spektrum des zugehörigen Γ -Charakters. Seine Entwicklung mit wachsendem x folgt deutlich der Veränderung der Signale in den EA-Spektren (siehe Abb. 7.15). In Ga(N,P) wirken die Effekte der Niveauabstoßung und der Konfigurationsstatistik auf die Zustände im E_- -Bereich in der selben Richtung, während sie für E_+ in Ga(N,As) einander entgegengerichtet sind. Außerdem ist die Wechselwirkungsstärke in Ga(N,P) geringer als in Ga(N,As). Dies liegt zum einen an dem geringeren Atomgrößenunterschied der beiden Gruppe-V-Spezies in Ga(N,P) und zum anderen an der größeren Energiedifferenz zwischen den Störstellenniveaus und dem Γ -Leitungsbandminimum. Da die Wechselwirkungsenergie zwischen dem wirtsartigen Γ -Zustand und der Vielzahl von Störstellenniveaus geringer ist als die Energiedifferenzen zwischen den individuellen N-Zuständen, bleiben Letztere

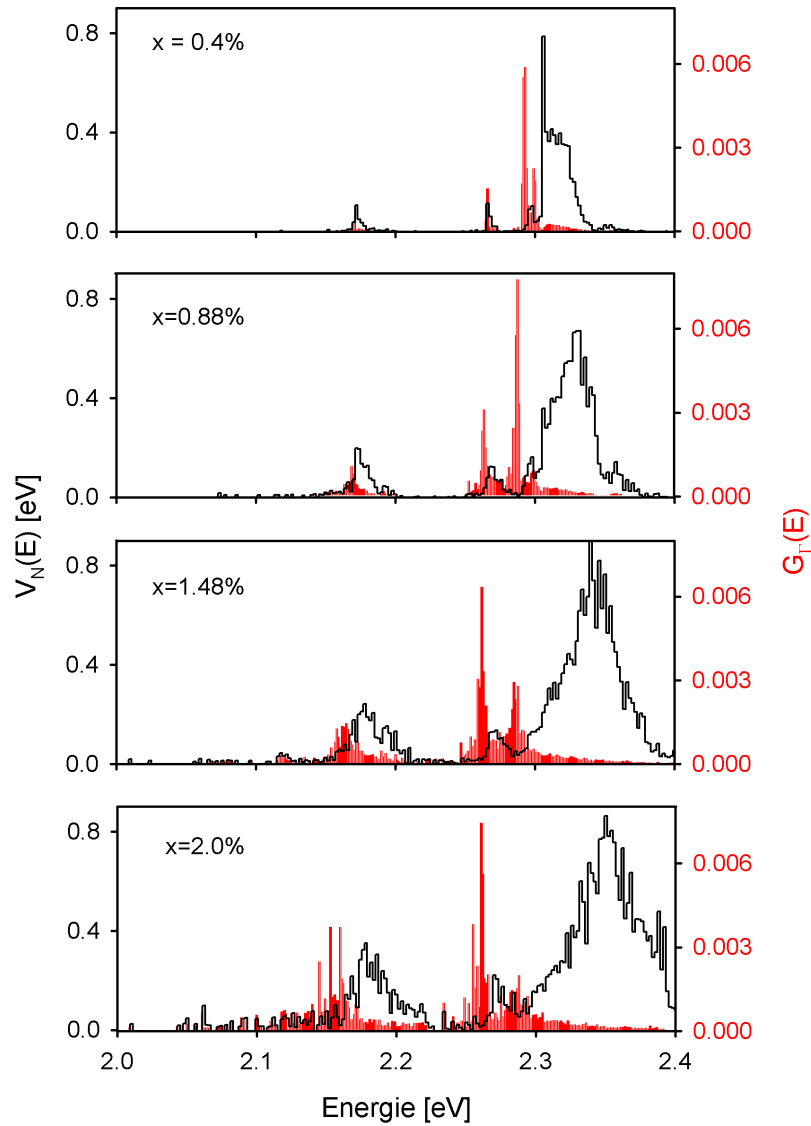


Abbildung 7.24: Ergebnisse von LCINS-Rechnungen für riesige, ungeordnete $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Superzellen. Schwarze, offene Histogramme: $V_N(E)$, die berechneten Energien der ungestörten N-Zustände, gewichtet mit dem Quadrat ihrer Wechselwirkung mit dem Γ -Leitungsbandminimum. Rote, gefüllte Histogramme: $G_T(E)$, die Projektion des Spektrums der wechselwirkenden N-Zustände auf den ungestörten Γ -Leitungsbandzustand von GaP.

in ihrer Wechselwirkung mit der Γ -artigen Zustandsdichte weitgehend unabhängig voneinander [Lindsay2007]. Deswegen findet man keinen einzelnen Zustand, der einer starken Rotverschiebung unterworfen ist. Statt dessen erfahren viele Niveaus jeweils nur eine geringe Rotverschiebung, und die gesamte Verteilung Γ -artiger Zustände verbreitert sich einerseits und verschiebt sich andererseits zu niedrigeren Energien, was

hauptsächlich an der fortschreitenden statistischen Bevorzugung engerer NN-Paare und Cluster liegt. So bleibt auch das Maximum von $G_T(E)$ in $\text{GaN}_{0,02}\text{P}_{0,98}$ erheblich kleiner als in $\text{GaN}_{0,02}\text{As}_{0,98}$, nämlich 0,8% gegenüber 25%. Die Verteilung optischer Übergangswahrscheinlichkeit auf viele unterschiedliche Energien im Bereich der störstellenartigen Niveaus vereitelt im Falle von Ga(N,P) die erfolgreiche Beschreibung der Leitungsbandkante mit Hilfe des Zweiniveau-Modells, die für Ga(N,As) praktikabel ist.

Bei einem genaueren Vergleich zwischen Theorie und Experiment stellt man fest, daß die Größe des durch stickstoffinduzierte optische Übergänge abgedeckten Energiebereichs in den EA-Spektren mit 150 bis 200 meV recht genau der Größe des Bereichs mit starkem Γ -Charakter in der LCINS-Theorie entspricht. Allerdings weicht die theoretisch vorhergesagte spektrale Verteilung des Γ -Charakters merklich von der in den EA-Spektren beobachteten Verteilung der Oszillatorstärke optischer Übergänge ab. So zeigen in den EA-Messungen Übergänge bei Energien unterhalb von 2,2 eV bereits bei niedrigen N-Konzentrationen eine erhebliche Oszillatorstärke, um bei Konzentrationen oberhalb $x = 1\%$ sogar das Spektrum zu dominieren. Dagegen sind die lokalen Maxima des theoretisch berechneten Γ -Charakters in diesem Spektralbereich für alle betrachteten Konzentrationen kleiner als die Maxima bei Energien zwischen 2,25 und 2,3 eV. Ein möglicher Grund für diese leichte Diskrepanz kann in der Tatsache liegen, daß der Einbau der N-Atome sich neben seinen starken Einflüssen auf den Leitungsbandbereich von GaP auch geringfügig auf dessen Valenzbandstruktur auswirkt. Solche möglichen Veränderungen werden in den Tight-Binding- und LCINS-Rechnungen nicht berücksichtigt. Tatsächlich entdeckten Dudiy *et al.* in ihren Pseudopotential-Berechnungen einen merklichen Beitrag von Zuständen unterhalb der Valenzbandkante zur optischen Übergangswahrscheinlichkeit in Ga(N,P). Eine weitere Quelle für die Abweichungen kann durch die zu vermutende nicht-statistische Verteilung der N-Atome im Mischkristall gegeben sein, auf die in Kapitel 6 eingegangen wurde. Dabei läßt das experimentell festgestellte relative Übergewicht der Übergänge bei niedrigen Energien auf eine Neigung der N-Atome schließen, Nächste-Nachbar-Paare (NN_1) sowie eng angeordnete Cluster aus mehr als zwei Atomen zu bilden.

Insgesamt aber gibt die hier vorgestellte Berechnungsmethode die selbst bei $x \geq 1\%$ noch recht scharf definierten Übergangsenergien ausgezeichnet wieder, was mit Modellen, die auf kleineren Superzellen beruhen, weniger gut gelingt.

7.4 Veränderungen in der elektronischen Struktur einiger verdünnt-stickstoffhaltiger III-V-Halbleiter durch Hydrogenierung

Wie bereits in Kapitel 6 gezeigt wurde, wird durch die nachträgliche Implantation von Wasserstoffatomen die lokale Stickstoffumgebung und somit die phononische Struktur der Störstellen in N-dotierten III-V-Verbindungen stark verändert. Gegenstand dieses Abschnitts soll dagegen der Einfluß des Wasserstoffeinbaus auf die elektronischen Energieniveaus sein, und es sollen Korrelationen zur lokalen Gitterstruktur aufgezeigt werden.

In Ga(N,As) bewirkt die Hydrogenierung eine weitgehende Wiederherstellung der Bandstruktur von GaAs, wobei eine deutliche Verbreiterung des Überganges E_0 an der fundamentalen Bandlücke verbleibt [Polimeni2001, Klar2003]. Wie bereits in Kapitel 6 angedeutet, ist diese elektronische Passivierung des Stickstoffs mit dem Verschwinden seiner lokalen Schwingungsmoden bei gleichzeitiger Ausbildung hochfrequenter N-H-Moden verknüpft.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Auswirkungen der Hydrogenierung auf die Bandbildung in Ga(N,As) bei gleichzeitiger Anwesenheit substitutioneller Al-Atome untersucht. Es wurde die selbe $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -Probenserie mit $0\% \leq x \leq 3\%$ studiert, die im unbehandelten Zustand bereits in Abschnitt 7.2 Gegenstand der Bandstrukturbetrachtungen war. Abb. 7.25a zeigt die PR-Spektren der Serie nach der Wasserstoffimplantation, während in Abb. 7.25b die Konzentrationsabhängigkeit der daraus bestimmten Übergangsenergien aufgetragen ist. Das Spektrum der N-freien Schicht zeigt keine wesentlichen Veränderungen, wie der Vergleich mit Abb. 7.9 verdeutlicht. Vermutlich bewirkt die Hydrogenierung des (Al,Ga)As also ebenso wie in GaAs lediglich die Bildung interstitieller H_2 -Moleküle, die kaum Einfluß auf die Bandstruktur haben [Vetterhöffer1996]. Die fundamentale Bandlücke der (Al,Ga)(N,As)-Schichten verschiebt sich beim Wasserstoffeinbau stark blau, erreicht dabei aber nicht ganz die selbe Lage wie in (Al,Ga)As, obwohl in Abschnitt 6.2.3 eine kompressive Verspannung der hydrogenierten Schichten festgestellt wurde. Während also in Ga(N,As) die stickstoffinduzierten Bandstrukturveränderungen durch Hydrogenierung praktisch vollständig rückgängig gemacht werden, findet man in (Al,Ga)(N,As) lediglich eine teilweise Reversibilität. Dieses Resultat legt nahe, daß

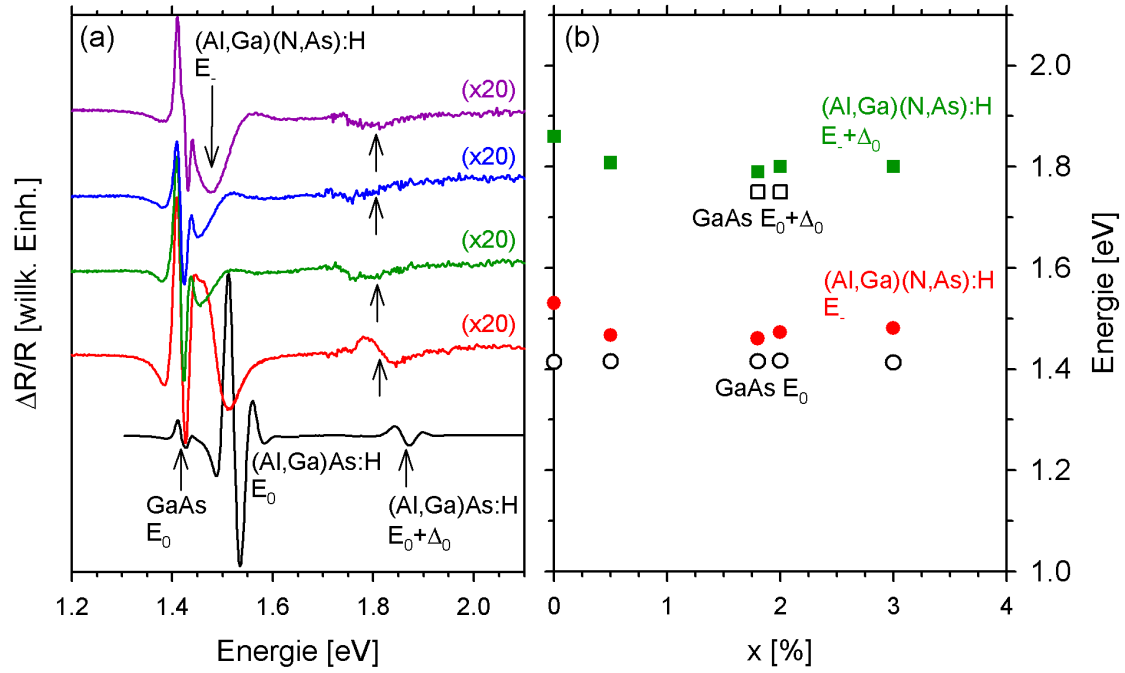


Abbildung 7.25: (a) Spektren der photomodulierten Reflexion der Serie von $\text{Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ -Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten x , gemessen mit 442 nm-Lasermodulation bei Zimmertemperatur nach der Hydrogenierung mit einer Ionendosis von $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.
(b) Konzentrationsabhängigkeit der aus (a) ermittelten Übergangsenergien.

nicht alle chemischen Bindungen zwischen den N-Atomen und Ga- bzw. Al-Atomen durch den eindiffundierenden Wasserstoff gespalten werden. Es ist konsistent mit den Ramanspektren in Abschnitt 6.2.3, in denen sich eine Resistenz der AlN-artigen Komplexe gegenüber den hochreaktiven H-Atomen herausstellte. Gemessen an den relativ starken AlN-artigen Ramanmoden, die in den Spektren der hydrogenierten $(\text{Al,Ga})(\text{N,As})$ -Schichten verbleiben, erscheint die verbleibende Rotverschiebung der Bandlücke gering. Daher scheint die Bandbildung im quaternären $(\text{Al,Ga})(\text{N,As})$ stärker durch N-Atome in Ga-reichen Umgebungen als durch solche in Al-reichen Umgebungen beeinflusst zu werden. Es finden sich in den hydrogenierten Schichten keine Anzeichen eines E_+ -Bandes, was nicht verwunderlich ist, da die geringe nach Hydrogenierung noch vorhandene Rotverschiebung von E_- einer kleinen elektronisch aktiven Stickstoffkonzentration von $x \leq 0,5\%$ entspricht. Dabei wäre E_+ nur schwach ausgeprägt und energetisch an der Position von $E_- + \Delta_0$ lokalisiert, von dem es spektroskopisch nicht getrennt werden könnte.

Aufgrund der in den vorangegangenen Abschnitten verdeutlichten Gemeinsamkeiten zwischen Ga(N,As) und Ga(N,P) stellt sich die Frage, welche Art von Effekten der Wasserstoffeinbau in Ga(N,P) bewirkt. Bereits Singh *et al.* untersuchten an schwach N-dotierten GaP-Kristallen den Einfluß der H-Implantation auf die Photolumineszenz [Singh1989]. Sie fanden eine Abschwächung der Linien enger NN-Paare relativ zu denjenigen weiter entfernter Paare und isolierter N-Atome. Dies interpretierten sie im Sinne einer Neigung der H-Atome, bevorzugt NN-Zentren mit kleinem Abstand zu passivieren. Im Gegensatz zu Ga(N,As), wo eine vollständige Passivierung der strahlenden Rekombination an den N-Störstellen stattfindet [Bissiri2002, Klar2003], wird in Ga(N,P) also lediglich eine partielle Passivierung beobachtet. In Abb. 7.26 sind exemplarisch die PL-Spektren einer Probe mit niedriger ($x = 0,3\%$) und hoher ($x = 1,1\%$) N-Konzentration, jeweils im unbehandelten und im hydrogenierten Zustand, dargestellt. Wie Polimeni *et al.* zeigen konnten, setzt sich das prinzipielle Verhalten, welches bei sehr niedrigen Konzentrationen beobachtet wurde, im höheren Konzentrationsbereich fort [Polimeni2003]. Wie bereits in Abschnitt 6.1.3 anhand der unvollständigen Auslöschung der Lokalmode in Ga(N,P) deutlich wurde, gelingt es den H-Atomen in diesem Material nicht, eine Spaltung aller N-Ga-Bindungen herbeizuführen. Qualitativ ähneln PL-Spektren hydrogenierter Ga(N,P)-Schichten denjenigen unbehandelter Schichten mit geringerem x . Bei genauerer Betrachtung zeigen sich jedoch gewisse Unterschiede. So sind die scharfen Linien der NN-Paare oberhalb einer Energie von 2,2 eV nach der Hydrogenierung bezüglich ihres spektralen Gewichts durchweg überrepräsentiert. Dies wird deutlich, wenn man das Spektrum der hydrogenierten Schicht mit $x = 1,1\%$ mit demjenigen der unbehandelten Schicht mit $x = 0,7\%$ vergleicht. Im Bereich der durch Phononenwiederholungen des NN_1 -Niveaus und höhere Clusterzustände dominierten Bande zwischen 2,0 eV und 2,2 eV ähneln sich die beiden Spektren stark. Relativ zur Intensität dieser Bande sind jedoch die höherenergetischen Linien weiter entfernter NN-Paare und insbesondere des isolierten N-Zustandes (2,32 eV) für die hydrogenierte Schicht erheblich intensiver. Dies läßt sich auf unterschiedliche Arten deuten. Möglicherweise bindet sich der Wasserstoff gemäß der Interpretation von Singh *et al.* tatsächlich bevorzugt an enge NN-Paare und an enge Komplexe aus mehr als zwei N-Atomen. Polimeni *et al.* unterstellten, die Passivierung eines N-Atoms in einem NN-Paar hinterlasse das zweite N-Atom so, daß es elektronisch wie eine isolierte Störstelle wirkt.

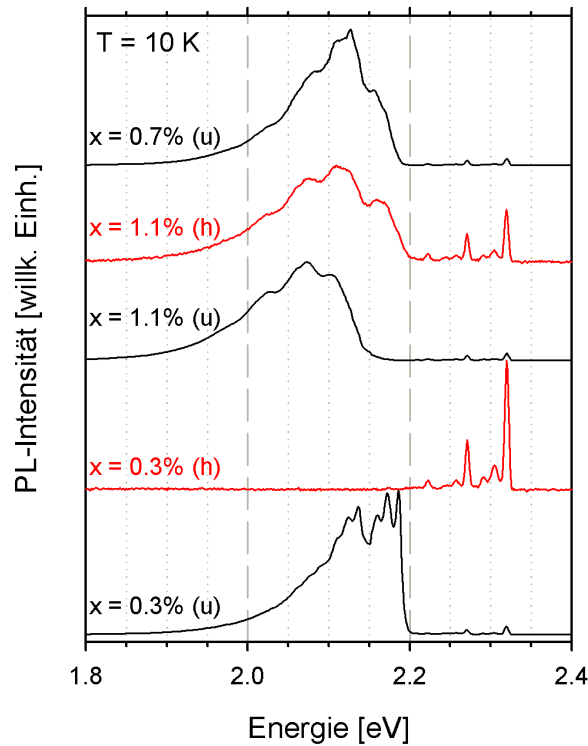


Abbildung 7.26: Photolumineszenzspektren der $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit $x = 0,3\%$ und $x = 1,1\%$ im unbehandelten Zustand (schwarz) sowie nach der Hydrogenierung mit Ionendosen von $7,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $2,95 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ (rot). Die Messungen wurden bei $T = 10 \text{ K}$ mit Laseranregung bei 442 nm ($2,8 \text{ eV}$) durchgeführt. Zum Vergleich ist das Spektrum der unbehandelten Schicht mit $x = 0,7\%$ dargestellt.

Alternativ zu der Annahme, der Wasserstoff greife vorwiegend engere N-Aggregate an, kann die Entwicklung der PL-Spektren auch mit einer nichtstatistischen Verteilung der N-Atome im unbehandelten Kristall erklärt werden. Nehmen wir also an, daß die N-Störstellen dazu tendieren, sich beim Kristallwachstum zu engen Paaren oder höheren Clustern anzuordnen. Wenn sich nun der Wasserstoff an jedes N-Atom, unabhängig von seiner räumlichen Konfiguration, mit gleicher Wahrscheinlichkeit bindet, so wird die räumliche Verteilung der verbleibenden N-Atome so verändert, daß weniger eng angeordnete Komplexe an relativer Häufigkeit gewinnen. Dieser Mechanismus würde bewirken, daß eine hydrogenierte $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schicht sich so verhält wie eine Schicht mit geringerem x und einer räumlichen Stickstoffverteilung, die näher an einer zufälligen Verteilung liegt als es in einem unbehandelten Kristall der Fall ist. Diese Interpretation erfährt Unterstützung von den Ergebnissen in Abschnitt 7.3, wo aufgrund des

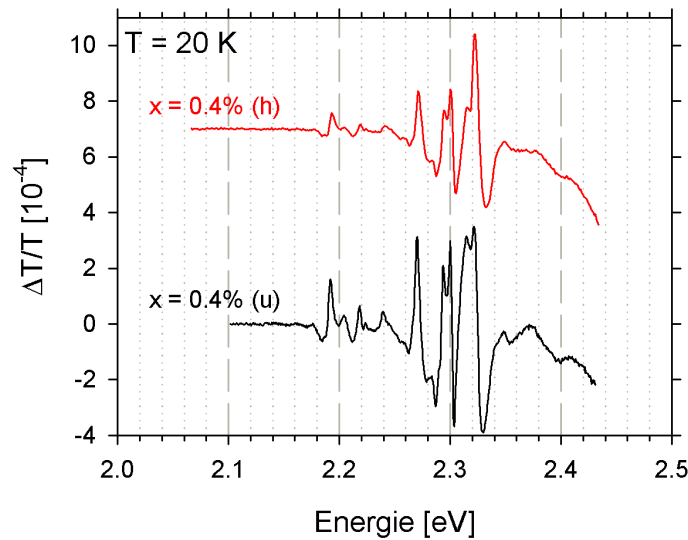


Abbildung 7.27: Spektren der elektromodulierten Transmission einer $\text{GaN}_{0,004}\text{P}_{0,996}$ -Schicht vor (schwarz) und nach der Hydrogenierung mit einer Ionendosis von $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (rot), aufgenommen bei $T = 20 \text{ K}$.

Vergleichs zwischen theoretischen Spektren des Γ -Charakters und experimentellen EA-Spektren eine nichtstatistische Anordnung der N-Atome vermutet werden konnte. Weiterhin wurde zumindest für Ga(N,As) auch durch theoretische VFF-Rechnungen eine Minimierung der Verspannungsenergie bei einem Einbau der N-Atome in der Form engerer Komplexe vorhergesagt [Rubel2004]. Selbstverständlich tragen möglicherweise beide Interpretationen, die nichtstatistische N-Verteilung und die von der Konfiguration eines N-Atoms abhängige Reaktivität des H-Atoms, zu dem beobachteten Lumineszenzverhalten bei.

Der selbe qualitative Trend in der Veränderung der elektronischen Struktur durch Hydrogenierung wurde in EA-Spektren gefunden, die im Vergleich zu PL-Spektren stärker auf die Zustandsdichte der direkten optischen Übergänge empfindlich sind. Abb. 7.27 zeigt exemplarisch das EA-Spektrum der Ga(N,P)-Schicht mit 0,4% N vor und nach der Hydrogenierung. Während im unbehandelten Zustand mehrere Signale im Spektralbereich zwischen 2,26 eV und 2,32 eV mit ungefähr gleich großer Amplitude auftreten, ist im hydrogenierten Zustand eine klare Dominanz der A-Linie (NN_∞) isolierter N-Atome bei 2,32 eV festzustellen. Eine erhebliche relative Abschwächung erfährt bei der Hydrogenierung auch das Signal der engsten Paare NN_1 . Insgesamt ist die Verlagerung des spektralen Gewichts von niederenergetischen zu höherenergetischen N-Störstellen in den EA-Spektren jedoch schwächer ausgeprägt als

in den PL-Spektren. Dies könnte auf eine unvollständige bzw. in Wachstumsrichtung der Schichten inhomogene Hydrogenierung zurückzuführen sein. Anzeichen eines inhomogenen Tiefenprofils des Wasserstoffeinbaus wurden in PR-Spektren hydrogenierter Ga(N,As)-Schichten gefunden [Klar2003], und es ist anzunehmen, daß Ga(N,P):H sich ähnlich verhält. So sind also die PL-Spektren, die mit dem stark in der Schicht absorbierten Licht nahe der direkten Bandlücke von GaP angeregt wurden, hauptsächlich durch Emission aus den oberflächennahen, vollständig hydrogenierten Bereichen bestimmt. In der modulierten Absorption ist dagegen das gesamte Tiefenprofil der nichtleitenden Ga(N,P)-Schicht gleichmäßig repräsentiert, so daß tiefer gelegene, schwächer hydrogenierte Anteile der Schicht stärkere Beiträge zum Spektrum liefern. Wie in Abschnitt 7.2 gezeigt wurde, stellen Photostrom- (PC-)Spektren von Ga(N,P) gleichzeitig Informationen sowohl über die Absorption im Bereich der Störstellenniveaus als auch der direkten Bandlücke E_0 bereit und zeigen starke Ähnlichkeiten mit PL-Anregungsspektren. Die PC-Spektren zweier hydrogenierter Ga(N,P)-Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten sind in Abb. 7.28 im Vergleich mit den Spektren der zugehörigen unbehandelten Schichten gezeigt. Auch hier fällt im Energiebereich der Störstellenniveaus unterhalb der fundamentalen Wirtsbandlücke ($E_g = 2,35$ eV) wieder eine signifikante Umverteilung spektralen Gewichts hin zu höherenergetischen Zentren auf. Außerdem verliert bei der Hydrogenierung der durch Störstellenabsorption und Absorption an der indirekten Bandlücke dominierte Photostrom relativ zu demjenigen oberhalb der direkten Wirtsbandlücke insgesamt an Intensität. Während die unbehandelten Kristalle allesamt ein deutlich ausgeprägtes lokales Photostrommaximum knapp oberhalb der indirekten Lücke zeigen, erkennt man nach der H-Implantation lediglich noch ein breites Plateau, gefolgt von dem kräftigen Anstieg zur direkten Lücke E_0 hin. Das oberhalb von E_0 gelegene Maximum zeigt bei der Hydrogenierung eine erhebliche Rotverschiebung. Dabei könnte die Doppelpeakstruktur bei 2,85 eV bzw. 2,9 eV im Spektrum der hydrogenierten Probe mit $x = 0,4\%$ von einem Beitrag des GaP-Substrats herrühren. Wenn nämlich ein Teil der H-Atome in das dotierte Substrat eindiffundiert, so wird er dort eine Passivierung der Dotieratome herbeiführen und dafür sorgen, daß ein Teil der Modulationsspannung am Substrat abfällt. Dies würde den schärferen Peak bei 2,85 eV erklären, der auch bei der hydrogenierten GaP-Referenzprobe (hier nicht gezeigt) auftritt. Seine Abwesenheit bei der höheren Konzentration von $x = 1,48\%$ ist möglicherweise dadurch zu erklären, daß mit wachsendem x die H-Atome pro Schichtdickenintervall eine größere Zahl von

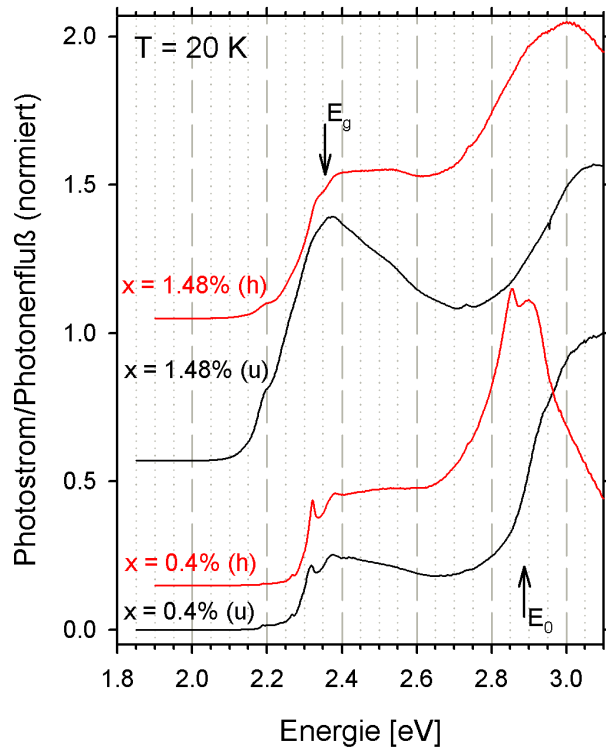


Abbildung 7.28: Photonenflußkorrigierte und normierte Photostromspektren der $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit $x = 0,4\%$ und $x = 1,48\%$ vor (schwarz) und nach der Hydrogenierung mit einer Ionendosis von $8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (rot) bei $T = 20 \text{ K}$. Schwarze Pfeile markieren die Energien der indirekten (E_g) und direkten Bandlücke (E_0) von GaP.

Reaktionszentren finden, an die sie sich binden. Somit dringt bei gleicher Ionendosis die Diffusionsfront um so weniger tief in die Probe ein, je größer x ist, so daß oberhalb eines gewissen x das Substrat unbeeinflußt bleibt.

Zur genaueren Klärung der Frage, inwieweit die Hydrogenierung die Energie des direkten, wirtsartigen Überganges E_+ beeinflusst, wurden bei tiefer Temperatur CER-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abb. 7.29 dargestellt. Obwohl die Signale insgesamt wesentlich schwächer und uneinheitlicher sind als in den entsprechenden Spektren unbehandelter Proben (Abb. 7.12), lassen sich zumindest einige qualitative Aussagen treffen. Es kann keine klare Trennung mehr zwischen den Signalen der direkten Bandlücken des GaP-Substrates und der Ga(N,P)-Schicht vorgenommen werden. Die gegenüber dem Substratsignal stark verbreiterten und deutlich blau verschobenen Schichtsignale, die im unbehandelten Zustand beobachtet werden, sind nach der H-Implantation nicht mehr detektierbar.

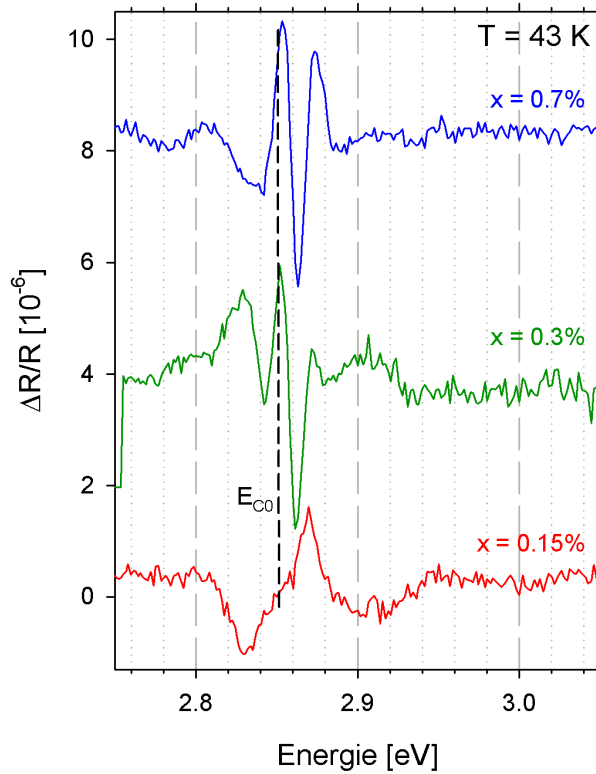


Abbildung 7.29: Spektren der kontaktlosen elektromodulierten Reflexion dreier $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ -Schichten mit unterschiedlichen N-Gehalten x nach der Hydrogenierung mit einer Ionendosis von $7,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, aufgenommen bei $T = 43 \text{ K}$. Die Lage der direkten Bandlücke E_{C0} von GaP ist durch eine gestrichelte Linie angedeutet.

Die Strukturen zwischen 2,82 eV und 2,88 eV scheinen jedoch jeweils aus mehr als einem Oszillator zu bestehen. Ihr Schwerpunkt ist gegenüber der Lage der direkten Bandlücke von GaP leicht blau verschoben, jedoch weniger stark als E_+ bei den unbehandelten Schichten. Diese leichte Blauverschiebung wird mit wachsendem x in der gezeigten Serie geringfügig größer. Es handelt sich somit vermutlich um eine Überlagerung zwischen dem Substratsignal E_{C0} und dem Schichtsignal E_+ . Letzteres ist schmaler als bei den unbehandelten Proben und relativ zu E_{C0} noch leicht, aber weniger stark blau verschoben als vor der Hydrogenierung. Es ist zu bedenken, daß die verspannungsinduzierte Verschiebung von E_+ in unbehandeltem Ga(N,P) von der selben Größenordnung ist wie die abstoßungsinduzierte Blauverschiebung. Daher könnte hier, analog zu Ga(N,As), auch eine kompressive Verspannung für die unvollständige Wiederherstellung der GaP-Bandlücke nach der Hydrogenierung verantwortlich sein. So fanden Buyanova *et al.* durch Röntgenbeugungsanalyse für hydrogeniertes Ga(N,P)

eine kompressive Verspannung, die betragsmäßig immerhin halb so groß war, wie die tensile Verspannung im unbehandelten Zustand [Buyanova2004b].

Insgesamt beobachtet man also für Ga(N,P) eine teilweise Passivierung der N-Störstellen und passend dazu eine weitgehende Rückverschiebung der direkten Lücke. Ähnliches gilt für (Al,Ga)(N,As), wobei in Letzterem die Unvollständigkeit der Passivierung auf die hohe Stabilität der N-Al-Bindungen zurückgeführt werden konnte. In Ga(N,As) wurde sogar eine nahezu vollständige Passivierung der Einflüsse von N auf die globale elektronische Struktur beobachtet. Somit scheint in Ga-V-Verbindungen die Tendenz des H-Atoms, N-Störstellen elektronisch zu neutralisieren, eine universelle Eigenschaft zu sein.

7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden vergleichende Untersuchungen zum Einfluß der Stickstoffdotierung auf die elektronischen Zustände und optischen Eigenschaften von GaAs und GaP vorgestellt. Eine grundlegende Ähnlichkeit zwischen beiden Materialien spiegelt sich in der Tatsache wider, daß in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ ebenso wie in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ das isovalent eingebaute N-Atom eine starke Störung des periodischen Kristallpotentials mit sich bringt. Dies führt in beiden Wirtskristallen zur Ausbildung hochgradig lokalisierter Störstellen, und damit zum Versagen der virtuellen Kristallapproximation, nach der die elektronischen Eigenschaften des Legierungshalbleiters, insbesondere dessen Bandlücke, durch eine lineare Interpolation zwischen den zugehörigen Randkomponenten gegeben sind. Andererseits beobachtet man bemerkenswerte Unterschiede zwischen $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$. Diese ergeben sich hauptsächlich aus den unterschiedlichen energetischen Anordnungen der lokalisierten Störstellenniveaus relativ zu den Leitungsbandkanten der Wirtskristalle, sowie aus den unterschiedlichen Stärken der stickstoffinduzierten Störungen. Die konzentrationsabhängige Entwicklung der Leitungsbandzustände ist in beiden Mischkristallsystemen durch das Wechselspiel zwischen der räumlichen Statistik der N-Atome einerseits und der Niveauabstoßung zwischen Wirts- und Defektzuständen andererseits bestimmt. Die Wirkungen dieser Einflußquellen sind in Abb. 7.30 für beide Materialien schematisch dargestellt. In der linken Spalte ist die Verteilung der Γ -artigen Zustandsdichte bei kleiner N-Konzentration gezeigt. Die mittlere Spalte verdeutlicht die Veränderungen, die sich hypothetisch bei Vergrößerung der N-Konzentration ergäben, wenn keine

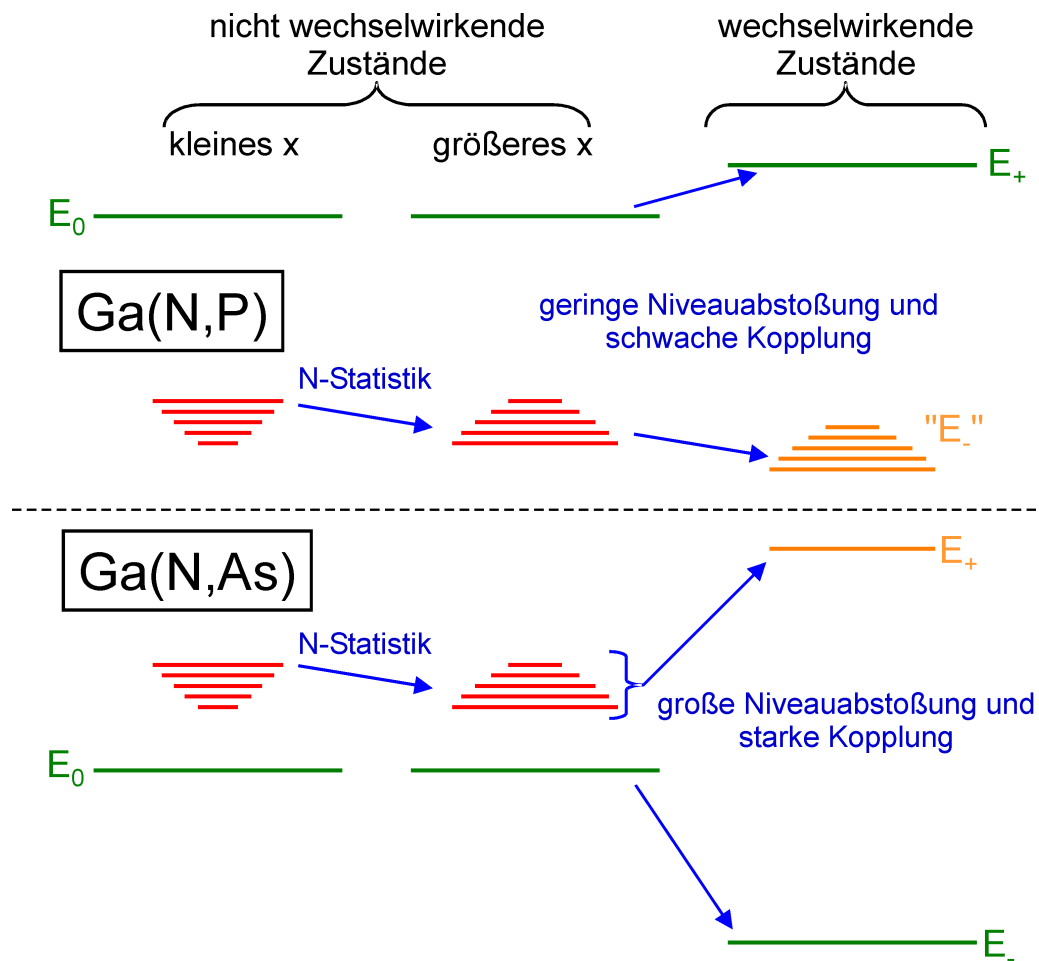


Abbildung 7.30: Zusammenfassende Darstellung der durch Stickstoffeinbau induzierten Entwicklung elektronischer Zustände am Γ -Punkt in Ga(N,P) und Ga(N,As), aufgeschlüsselt nach den Wirkungen von räumlicher Störstellenstatistik und Niveauabstoßung.

Wechselwirkung zwischen Wirts- und Defektniveaus stattfindet und die Zustandsdichte folglich allein durch die N-Statistik bestimmt wäre. Die rechte Spalte symbolisiert die realen Verhältnisse bei hoher N-Konzentration, die sich unter der Wirkung der Niveauabstoßung einstellen. Im Gegensatz zu GaAs, wo die N-Zustände einschließlich möglicher Paar- und Clusterzustände größtenteils resonant zum Leitungsband angeordnet sind, liegen die entsprechenden Niveaus in GaP unmittelbar unterhalb des X-Leitungsbandminimums und mehr als 500 meV unterhalb des Leitungszustandes am Γ -Punkt. Diese fundamentalen Unterschiede in den Energieschemata haben zur Folge, daß die sich bei wachsender Störstellenkonzentration durch Wechselwirkung zwischen lokalisierten Störstellen und ausgedehnten Bandzuständen bildenden tiefsten unbesetzten Mischkristallzustände völlig unterschiedliche Merkmale zeigen. Die

tieftsten Leitungsbandzustände von $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ sind im betrachteten Konzentrationsbereich ($x \leq \sim 5\%$) vorwiegend wirtskristallartig, also hauptsächlich aus dem am Γ -Punkt gelegenen GaAs-Leitungsbandminimum gebildet. In $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ dagegen sind sie störstellenartig. In der Nomenklatur eines Zweiniveau-Modells ist also in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ das E_- -Band wirtsartig und in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ störstellenartig. Umgekehrt geht das E_+ -Band in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ aus Störstellenzuständen, in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ dagegen aus dem Wirtszustand hervor. In beiden Materialien führt die Vergrößerung von x zu einer Rotverschiebung des spektralen Schwerpunkts der Defekt-Zustandsdichte, weil zunehmend engere N-Paare und Cluster gebildet werden. Bei nicht vorhandener Wechselwirkung mit den Bandzuständen würde also der Schwerpunkt derjenigen Zustände, die in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ das E_+ -Band und in $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ das E_- -Band bilden, mit wachsendem x rot verschieben. Die in Experimenten beobachtete Blauverschiebung von E_+ in Ga(N,As) mit wachsendem N-Gehalt ist daher bemerkenswert und stellt einen Hinweis darauf dar, daß in Ga(N,As) der Effekt der Störstellenstatistik durch die Niveauabstoßung stark überkompensiert wird. Die starke Wechselwirkung zwischen Band- und Defektzuständen ist offenbar auch der Grund für die ungewöhnliche Konzentration optisch aktiver Zustände bei einer scharfen Energie E_+ oberhalb einer Konzentration $x = 0,2\%$. Genau diese spektrale Anhäufung von Γ -Charakter führt dazu, daß für Ga(N,As) bereits mit einem phänomenologischen Zweiniveau-Abstoßungsmodell eine zufriedenstellende Parametrisierung der Leitungsbandstruktur nahe dem Γ -Punkt gelingt.

Bei Ga(N,P) sind dagegen, wegen der umgekehrten energetischen Reihenfolge von Γ -Leitungsband und Defektzuständen, die Effekte der N-Statistik und der Niveauabstoßung gleichgerichtet. Weil das N-Atom in GaP im Vergleich zu GaAs eine geringere Störung darstellt, werden die N-Zustände in ihrer Wechselwirkung mit dem Wirtslitungsband weniger stark miteinander gekoppelt als in GaAs. Daher findet die Konzentration des Γ -Charakters bei einer scharfen Energie E_- , die dem E_+ -Zustand in Ga(N,As) entspräche, in Ga(N,P) nicht statt. Vielmehr bleiben die Niveaus unterschiedlich konfigurierter N-Zentren weitgehend unabhängig voneinander. Dabei zeigen die einzelnen N-Defektniveaus lediglich eine geringe Rotverschiebung mit wachsender Konzentration, und es wandert vielmehr der Schwerpunkt des Γ -Charakters durch die Vielfalt der nahezu energiefesten Zustände hindurch zu niedrigeren Energien. Das Zweiniveaumodell, das naturgemäß nur einen einzigen aus Störstellen abgeleiteten Zustand enthält, kann dieses Verhalten nicht parametrisieren. Der schwächere Einfluß

der Niveauabstoßung in Ga(N,P) im Vergleich zu Ga(N,As) zeigt sich deutlich in der um etwa einen Faktor drei geringeren Verschiebung des Γ -Leitungsbandminimums. Er findet eine qualitative Erklärung in der Tatsache, daß der Atomgrößenunterschied der beiden Gruppe-V-Spezies und damit die lokale Gitterverzerrung in der Umgebung der N-Störstellen in Ga(N,P) deutlich geringer ist als in Ga(N,As). Während die störstelleninduzierte Bandlückenverkleinerung in Ga(N,As) also hauptsächlich durch Niveauabstoßung bestimmt wird, geht in Ga(N,P) die Verlagerung der optischen Übergangswahrscheinlichkeit zu niedrigeren Energien vorwiegend auf die räumliche Statistik zurück.

Die in der Gruppe von Prof. Eoin P. O'Reilly entwickelte LCINS-Methode baut auf dem phänomenologischen Zweiniveau-Abstoßungsmodell auf, indem sie Letzteres zu einem Vielniveaumodell erweitert. Dabei wird die Wechselwirkung des Γ -Leitungsbandminimums mit den Defektniveaus unterschiedlich konfigurierter N-Atome in ungeordneten Ga(N,I)-Legierungen berechnet. Mit dieser Theorie gelingt die Beschreibung der N-induzierten Veränderungen der Leitungsbandstruktur am Γ -Punkt für Ga(N,P) und Ga(N,As) gleichermaßen gut. Sie reproduziert sowohl die breite Verteilung Γ -artiger Zustandsdichte der N-Defektniveaus in Ga(N,P) als auch deren scharfe spektrale Konzentration in Ga(N,As). Auf der anderen Seite wird auch die Verschiebung des Γ -Leitungsbandminimums korrekt wiedergegeben.

Für optische Anwendungen sind vorwiegend die Eigenschaften der tiefsten unbesetzten Zustände eines Halbleiters entscheidend. Das scharf definierte und wirtsartige E -Band von Ga(N,As) zeigt einen großen Γ -Charakter und eine fast quadratwurzelförmige kombinierte Zustandsdichte. Dies verhilft dem Materialsystem zu seiner grundsätzlichen Eignung als aktives Lasermaterial. In $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ sind die zum E -Zustand des $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ analogen tiefsten unbesetzten Zustände im Wesentlichen aus isovalenten N-Störstellen gebildet. Sie behalten daher hauptsächlich den räumlich lokalisierten Charakter bei, der umgekehrt eine starke Delokalisierung im k -Raum bedeutet und zu einem relativ geringen Γ -Charakter führt.

Weil $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ also keine scharf definierte tiefste Übergangsenergie zwischen dem Valenzbandmaximum und den tiefsten unbesetzten Mischkristallzuständen besitzt, kann von diesem Materialsystem keine gute Eignung für Laseranwendungen erwartet werden. Erwähnenswert ist an dieser Stelle, daß auch an $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$ in den letzten Jahren erste optische Untersuchungen zur elektronischen Bandbildung durchgeführt wurden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit waren solche Experimente aufgrund der kleinen

Bandlücke von GaSb (etwa 0,8 eV), die einen auf Detektion im Infraroten spezialisierten Meßplatz erfordert hätte, nicht möglich. In $\text{GaN}_x\text{Sb}_{1-x}$ ist der Größenunterschied zwischen den beiden einander substituierenden Gruppe-V-Atomsorten noch gravierender als in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Die energetische Anordnung von Leitungsbandminimum und Defektniveaus ist qualitativ analog zu derjenigen in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ [Li2003]. Erwartungsgemäß fand man in optischen Experimenten ein Bandabstoßungsverhalten, das noch etwas stärker ausgeprägt ist als in $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ und mit dem Zweiniveau-Abstoßungsmodell parametrisierbar ist [Veal2005, Jefferson2006]. In Bezug auf Laseranwendungen zeigen neueste Forschungen, daß Quantenschichtstrukturen aus hochverspanntem, As-reichem Ga(N,As,P) mit Barrieren aus GaP zu Lasertätigkeit nahe Zimmertemperatur angeregt werden können [Kunert2006a, Kunert2006b]. Da die Gitterkonstante des GaP-Barrierenmaterials derjenigen von Si stark ähnelt, kann ein solches Materialsystem im Prinzip auf Si-Substraten abgeschieden werden [Fujimoto2001] und hat somit ein großes Potential, um Laserdioden zur konventionellen Si-basierten Elektronik kompatibel zu machen.

Der nachträgliche Einbau von Wasserstoff bewirkt in verdünnt stickstoffhaltigen Halbleitern auf GaAs- und GaP-Basis eine weitgehende Wiederherstellung der elektronischen Eigenschaften der zugehörigen N-freien Kristalle. Da jedoch die tiefsten unbesetzten Zustände in Ga(N,P) störstellenartig sind, werden dessen optische Eigenschaften auch nach der Hydrogenierung noch stark durch den elektronisch aktiv verbleibenden Anteil der N-Atome bestimmt.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über die Einflüsse der Stickstoffdotierung auf die Eigenschaften der Kristallgitter und die elektronische Struktur in Ga-*V*-Halbleitern (*V* = P, As, Sb) bei Stickstoffgehalten bis zu einigen Prozent. Die experimentellen Arbeiten haben zahlreiche frühere Erkenntnisse bestätigt und, in Kombination mit theoretischen Modellen, welche durch Kooperationspartner entwickelt wurden, einige neue Resultate zutage gefördert.

Ausführlich werden an den ternären Materialien Ga(N,P), Ga(N,As) und Ga(N,Sb) die ramanaktiven Gitterschwingungen untersucht und Rückschlüsse auf die Störungen gezogen, die das N-Atom in den Gittern der Wirtskristalle verursacht. In diesem Zusammenhang wird die Ausbildung einer lokalisierten Gitterschwingung der N-Störstelle, die für Ga(N,As) und Ga(N,P) bereits früher beobachtet worden war, für Ga(N,Sb) bestätigt. Durch ramanspektroskopische Untersuchungen an Ga(N,As) und Ga(N,P) unter hohen hydrostatischen Drücken können erstmals Druckkoeffizienten sowohl der ausgedehnten Schwingungsmoden der Wirtsgitter, als auch der lokalisierten Schwingungsmoden der N-Atome in beiden Halbleiterlegierungen bestimmt werden. Dabei zeigen sich qualitativ große Ähnlichkeiten zwischen beiden Materialsystemen. So ist sowohl in Ga(N,P) als auch in Ga(N,As) der Einfluß des Stickstoffeinbaus auf die Wirtsmoden gering, was sowohl für die Frequenzen bei Normaldruck, als auch für die druckabhängigen Frequenzverschiebungen gilt. Weiterhin werden im Rahmen der Meßgenauigkeit keine stickstoffinduzierten Veränderungen in den Druckstabilitäten der Normaldruck-Modifikationen beider Materialien festgestellt. Die N-Lokalmoden verhalten sich unter variierendem Druck keineswegs „GaN-artig“, wie es der übliche Sprachgebrauch unterstellt. Vielmehr sind die Druckkoeffizienten dieser Moden in beiden Legierungen erheblich größer als diejenigen der Gitterschwingungen binärer GaN-Kristalle. Mit Hilfe theoretischer Valenzkraftfeldberechnungen wird die Abhängigkeit der Kraftkonstante der Ga-N-Bindung in den untersuchten Mischkristallen von ihrer Bindungslänge ermittelt. Es stellt sich heraus, daß Ga(N,P), Ga(N,As) und, soweit untersucht, auch Ga(N,Sb) nahezu den gleichen Zusammenhang zwischen den beiden Größen aufweisen. Dies belegt zum einen die starke Lokalisierung der Schwingungsmoden und zum anderen die relativ geringen Einflüsse der Atomsorte auf der übernächsten Nachbarschale der N-Atome auf die mechanischen Eigenschaften der Ga-N-Bindungen.

Untersuchungen der Schwingungsmoden im quaternären (Al,Ga)(N,As) zeigen exemplarisch die Einflüsse von Unordnung auf der nächsten Nachbarschale der N-Atome, die stark mit den chemischen Bindungsenergien korreliert sind.

Ein zentraler Aspekt der Arbeit ist das Studium der Konzentrationsabhängigkeit optisch aktiver elektronischer Zustände in den ternären Legierungen Ga(N,P) und Ga(N,As) mit Hilfe unterschiedlicher optischer Untersuchungsmethoden. Ein Vergleich zwischen beiden ist deswegen interessant, weil sie sich bezüglich der relativen energetischen Anordnung von Wirtsleitungsbandminimum und N-Störstellenzuständen gewissermaßen spiegelbildlich verhalten. In beiden Materialien sind die Defektniveaus energetisch durch die räumliche Statistik der N-Atome bestimmt.

In Ga(N,As) liegen die Defektniveaus größtenteils resonant zum Leitungsband. Aufgrund des großen Atomgrößenunterschieds zwischen N und As ist die Wechselwirkung zwischen Γ -Leitungsbandminimum und den lokalisierten N-Zuständen groß. Dies führt zu einer starken Kopplung der N-Zustände und damit zu einer Konzentration deren Γ -artiger Zustandsdichte bei einer bestimmten Energie. Es findet eine Niveauabstoßung zwischen der N-induzierten Zustandsdichte und dem Γ -Leitungsbandminimum statt, die in Ga(N,As) stark ausgeprägt ist und durch ein phänomenologisches Zweiniveau-Abstoßungsmodell parametrisiert werden kann.

In Ga(N,P), wo die Defektzustände innerhalb der Wirtsbandlücke auftreten und wegen des geringeren Atomgrößenunterschiedes zwischen N und P die Wechselwirkung schwächer ist, findet keine starke energetische Konzentration der optischen Oszillatorstärke statt. Vielmehr bleiben die mit dem Wirtsleitungsband wechselwirkenden N-Zustände bis zu N-Konzentrationen im Prozentbereich über ein breites Energieintervall verteilt. Das Zweiniveaumodell kann ein solches Verhalten nicht beschreiben. Die Niveauabstoßung ist außerdem deutlich geringer als in Ga(N,As). Die beobachtete Rotverschiebung der Lumineszenz von Ga(N,P) mit wachsender N-Konzentration ist daher hauptsächlich durch die fortschreitende Bildung von nahen NN-Paaren und höheren Clustern bestimmt, und weniger durch die in Ga(N,As) entscheidende Bandabstoßung.

Durch die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die Leitungsbandzustände in Ga(N,P) wird das in der Gruppe von Prof. Eoin P. O'Reilly entwickelte LCINS-Modell („Linear Combination of Isolated Nitrogen States“) zur Beschreibung der elektronischen Struktur verdünnt-stickstoffhaltiger III-V-Halbleiter bestätigt.

Es werden weiterhin starke Korrelationen zwischen der lokalen Stickstoffumgebung und der globalen elektronischen Struktur der Legierungshalbleiter gezeigt. So können die chemischen Bindungen der N-Atome in diesen Materialien durch nachträgliche Wasserstoffimplantation gezielt manipuliert werden. Die stickstoffinduzierten Veränderungen der optoelektronischen Eigenschaften werden dabei teilweise ausgeschaltet. In Ga(N,As) ist dieser Effekt sehr stark ausgeprägt, was mit einem nahezu vollständigen Verschwinden der Lokalmode in Ramanspektren einhergeht. In (Al,Ga)(N,As) erweisen sich N-Atome in bestimmten Al-haltigen Nächste-Nachbar-Konfigurationen als stabiler gegen Reaktionen mit den H-Atomen als solche in anderen Konfigurationen. Dies äußert sich in einer lediglich partiellen Wiederherstellung der elektronischen Struktur des (Al,Ga)As-Wirtsmaterials. Auch in Ga(N,P) ist die durch H bewirkte elektronische Passivierung weniger vollständig als in Ga(N,As), wobei engere NN-Paare bzw. Clusterkonfigurationen in größerem Maße mit den H-Atomen zu reagieren scheinen als räumlich isolierte N-Atome.

Literaturverzeichnis

- [Alt2000] H. Ch. Alt, A. Yu. Egorov, H. Riechert, B. Wiedemann, J. D. Meyer, R. W. Michelmann und K. Bethge, Appl. Phys. Lett. **77**, 3331 (2000).
- [Altarelli1975] M. Altarelli, Phys. Rev. B **11**, 5031 (1975).
- [Ashen1975] D. J. Ashen, P. J. Dean, D. T. J. Hurle, J. B. Mullin, A. M. White und P. D. Greene, J. Phys. Chem. Solids **36**, 1041 (1975).
- [Aspnes1973] D. E. Aspnes, Surf. Sci. **37**, 418 (1973).
- [Baillargeon1992] J. N. Baillargeon, K. Y. Cheng, G. E. Hofler, P. J. Pearah und K. C. Hsieh, Appl. Phys. Lett. **60**, 2540 (1992).
- [Bank2006] S. R. Bank, H. P. Bae, H. B. Yuen, M. A. Wistey, L. L. Goddard und J. S. Harris, Jr., Electron. Lett. **42**, 156 (2006).
- [Baublitz1982] M. Baublitz, Jr. und A. L. Ruoff, J. Appl. Phys. **53**, 6179 (1982).
- [Besson1991] J. M. Besson, J. P. Itié, A. Polian, G. Weill, J. L. Mansot und J. Gonzalez, Phys. Rev. B **44**, 4214 (1991).
- [Bi1997] W. G. Bi und C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. **70**, 1608 (1997).
- [Bisognin2006] G. Bisognin, D. De Salvador, A. V. Drigo, E. Napolitani, A. Sambo, M. Berti, A. Polimeni, M. Felici, M. Capizzi, M. Güngerich, P. J. Klar, G. Bais, F. Jabeen, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli und A. Franciosi, Appl. Phys. Lett. **89**, 061904 (2006).
- [Bissiri2002] M. Bissiri, G. Baldassarri Höger von Högersthal, A. Polimeni, M. Capizzi, D. Gollub, M. Fischer, M. Reinhardt und A. Forchel, Phys. Rev. B **66**, 033311 (2002).
- [Bugajski1983] M. Bugajski, A. M. Kontkiewicz und H. Mariette, Phys. Rev. B **28**, 7105 (1983).
- [Buyanova2001] I. A. Buyanova, W. M. Chen, E. M. Goldys, H. P. Xin und C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. **78**, 3959 (2001).
- [Buyanova2002] I. A. Buyanova, G. Pozina, J. P. Bergman, W. M. Chen, H. P. Xin und C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. **81**, 52 (2002).
- [Buyanova2004a] I. A. Buyanova, M. Izadifard, W. M. Chen, H. P. Xin und C. W. Tu, Phys. Rev. B **69**, 201303(R) (2004).

- [Buyanova2004b] I. A. Buyanova, M. Izadifard, I. G. Ivanov, J. Birch, W. M. Chen, M. Felici, A. Polimeni, M. Capizzi, Y. G. Hong, H. P. Xin und C. W. Tu, Phys. Rev. B **70**, 245215 (2004).
- [Buyanova2004c] I. A. Buyanova, M. Izadifard, A. Kasic, H. Arwin, W. M. Chen, H. P. Xin, Y. G. Hong und C. W. Tu, Phys. Rev. B **70**, 085209 (2004).
- [Capizzi2003] M. Capizzi, A. Polimeni, G. Baldassarri Höger von Högersthal, M. Bissiri, A. Amore Bonapasta, F. Jiang, M. Stavola, M. Fischer, A. Forchel, I. K. Sou und W. K. Ge, in „Materials Research Society Symposium Proceedings“, Band 719, S. 251 (2003).
- [Choquette2000] K. D. Choquette, J. F. Klem, A. J. Fischer, O. Blum, A. A. Allerman, I. J. Fritz, S. R. Kurtz, W. G. Breiland, R. Sieg, K. M. Geib, J. W. Scott und R. L. Naone, Electron. Lett. **36**, 1388 (2000).
- [Choulis2001] S. A. Choulis, T. J. C. Hosea, P. J. Klar, M. Hofmann und W. Stolz, Appl. Phys. Lett. **79**, 4277 (2001).
- [Ciatto2003] G. Ciatto, F. Boscherini, F. D’Acapito, S. Mobilio, G. Baldassarri H.v.H, A. Polimeni, M. Capizzi, D. Gollub und A. Forchel, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B **200**, 34 (2003).
- [Coldren2000] C. W. Coldren, M. C. Larson, S. G. Spruytte und J. S. Harris, Electron. Lett. **36**, 951 (2000).
- [Collet1983] J. H. Collet, J. A. Kash, D. J. Wolford und T. J. Thompson, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 1283 (1983).
- [Dean1966] P. J. Dean und D. G. Thomas, Phys. Rev. **150**, 690 (1966).
- [Dovesi2006] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D’Arco, M. Llunell, Crystal06 User’s Manual, Universität Turin, Turin (2006).
- [Dudiy2004] S. V. Dudiy, P. R. C. Kent und A. Zunger, Phys. Rev. B **70**, 161304(R) (2004).
- [Dudiy2006] S. V. Dudiy, A. Zunger, M. Felici, A. Polimeni, M. Capizzi, H. P. Xin und C. W. Tu, Phys. Rev. B **74**, 155303 (2006).
- [Endicott2003] J. Endicott, A. Patanè, J. Ibáñez, L. Eaves, M. Bissiri, M. Hopkinson, R. Airey und G. Hill, Phys. Rev. Lett. **91**, 126802 (2003).
- [Endicott2005] J. Endicott, A. Patanè, D. Maude, L. Eaves, M. Hopkinson und G. Hill, Phys. Rev. B **72**, 041306(R) (2005).

- [Fahy2003] S. Fahy und E. P. O'Reilly, Appl. Phys. Lett. **83**, 3731 (2003).
- [Fahy2004] S. Fahy, A. Lindsay und E. P. O'Reilly, IEE Proc.-Optoelectron. **151**, 352 (2004).
- [Fahy2006] S. Fahy, A. Lindsay, H. Ouerdane und E. P. O'Reilly, Phys. Rev. B **74**, 035203 (2006).
- [Felici2005] M. Felici, A. Polimeni, A. Miriametro, M. Capizzi, H. P. Xin und C. W. Tu, Phys. Rev. B **71**, 045209 (2005).
- [Fischer2000] M. Fischer, M. Reinhardt und A. Forchel, Electron. Lett. **36**, 1208 (2000).
- [Fujimoto2001] Y. Fujimoto, H. Yonezu, A. Utsumi, K. Momose und Y. Furukawa, Appl. Phys. Lett. **79**, 1306 (2001).
- [Geppert2002] T. Geppert, J. Wagner, K. Köhler, P. Ganser und M. Maier, Appl. Phys. Lett. **80**, 2081 (2002).
- [Gil1984] B. Gil, M. Baj, J. Camassel, H. Mathieu, C. Benoit à la Guillaume, N. Mestres und J. Pascual, Phys. Rev. B **29**, 3398 (1984).
- [Gil1986] B. Gil, J. Camassel, J. P. Albert und H. Mathieu, Phys. Rev. B **33**, 2690 (1986).
- [Gil1987] B. Gil und H. Mariette, Phys. Rev. B **35**, 7999 (1987).
- [Goñi2001] A. R. Goñi, H. Siegle, K. Syassen, C. Thomsen und J.-M. Wagner, Phys. Rev. B **64**, 035205 (2001).
- [Gradshteyn1980] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik: Table of Integrals, Series, and Products, 4. Aufl., Academic Press, 1980.
- [Groves1971] W. O. Groves, A. H. Herzog und M. G. Craford, Appl. Phys. Lett. **19**, 184 (1971).
- [Grüning1999] H. Grüning, L. Chen, T. Hartmann, P. J. Klar, W. Heimbrod, F. Höhnsdorf, J. Koch und W. Stolz, phys. status solidi (b) **215**, 39 (1999).
- [Grüning2004] H. Grüning: Stickstoffinduzierte Bandbildung in den metastabilen Halbleitersystemen Ga(N,As) und (Ga,In)(N,As), Dissertation, Marburg (2004).
- [Günterich2005] M. Günterich, P. J. Klar, W. Heimbrod, J. Koch, W. Stolz, M. P. Halsall und P. Harmer, Phys. Rev. B **71**, 075201 (2005).

- [Güngerich2006] M. Güngerich, P. J. Klar, W. Heimbrod, K. Volz, K. Köhler, J. Wagner, A. Polimeni, M. Capizzi, H. Ch. Alt und Y. V. Gomeniuk, *phys. status solidi (c)* **3**, 619 (2006).
- [Gupta2005] J. A. Gupta, M. W. C. Dharma-wardana, A. Jürgensen, E. D. Crozier, J. J. Rehr und M. Prange, *Solid State Commun.* **136**, 351 (2005).
- [Hader2000a] J. Hader, S. W. Koch, J. V. Moloney und E. P. O'Reilly, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3685 (2000).
- [Hader2000b] J. Hader, S. W. Koch, J. V. Moloney und E. P. O'Reilly, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 630 (2000).
- [Halsall2004] M. P. Halsall, P. Harmer, P. J. Parbrook und S. J. Henley, *Phys. Rev. B* **69**, 235207 (2004).
- [Harris2004] J. S. Harris, Jr., S. R. Bank, M. A. Wistey und H. B. Yuen, *IEE Proc.-Optoelectron.* **151**, 407 (2004).
- [Harris2007] C. Harris, A. Lindsay und E. P. O'Reilly, *Phys. Rev. B*, zur Veröffentlichung angenommen.
- [Harrison1980] W. A. Harrison: *Electronic Structure and Properties of Solids*, W. H. Freeman and Company, San Francisco (1980), S. 176.
- [Hjalmarson1980] H. P. Hjalmarson, P. Vogl, D. J. Wolford und J. D. Dow, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 810 (1980).
- [Hofmann2001] M. Hofmann, A. Wagner, C. Ellmers, C. Schlichenmeier, S. Schäfer, F. Höhnsdorf, J. Koch, W. Stolz, S. W. Koch, W. W. Rühle, J. Hader, J. V. Moloney, E. P. O'Reilly, B. Borchert, A. Yu. Egorov und H. Riechert, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3009 (2001).
- [Holonyak1971a] N. Holonyak, Jr., D. R. Scifres, R. D. Burnham, M. G. Craford, W. O. Groves und A. H. Herzog, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 254 (1971).
- [Holonyak1971b] N. Holonyak, Jr., D. R. Scifres, M. G. Craford, W. O. Groves und D. L. Keune, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 256 (1971).
- [Holonyak1972] N. Holonyak, Jr., R. D. Dupuis, H. M. Macksey, M. G. Craford und W. O. Groves, *J. Appl. Phys.* **43**, 4148 (1972).
- [Hung2000] W. K. Hung, M. Y. Chern, Y. F. Chen, Z. L. Yang und Y. S. Huang, *Phys. Rev. B* **62**, 13028 (2000).
- [Jackson2007] M. P. Jackson, M. P. Halsall, M. Güngerich, P. J. Klar, W. Heimbrod und J. F. Geisz, *phys. status solidi (b)* **244**, 336 (2007).

- [Jefferson2006] P. H. Jefferson, T. D. Veal, L. F. J. Piper, B. R. Bennett, C. F. McConville, B. N. Murdin, L. Buckle, G. W. Smith und T. Ashley, Appl. Phys. Lett. **89**, 111921 (2006).
- [Jiang2004] F. Jiang, M. Stavola, M. Capizzi, A. Polimeni, A. Amore Bonapasta und F. Filippone, Phys. Rev. B **69**, 041309(R) (2004).
- [Kawaguchi2000] M. Kawaguchi, E. Gouardes, D. Schlenker, T. Kondo, T. Miyamoto, F. Koyama und K. Iga, Electron. Lett. **36**, 1776 (2000).
- [Kent2003] P. R. C. Kent und A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **82**, 559 (2003).
- [Kim1979] O. K. Kim und W. G. Spitzer, J. Appl. Phys. **50**, 4362 (1979).
- [Klar2000] P. J. Klar, H. Grüning, W. Heimbrod, J. Koch, F. Höhnsdorf, W. Stolz, P. M. A. Vicente und J. Camassel, Appl. Phys. Lett. **76**, 3439 (2000).
- [Klar2001] P. J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrod, A. M. Kamal Saadi, A. Lindsay und E. P. O'Reilly, Phys. Rev. B **64**, 121203(R) (2001).
- [Klar2003] P. J. Klar, H. Grüning, M. Güngerich, W. Heimbrod, J. Koch, T. Torunski, W. Stolz, A. Polimeni und M. Capizzi, Phys. Rev. B **67**, 121206(R) (2003).
- [Klein1976] P. B. Klein und R. K. Chang, Phys. Rev. B **14**, 2498 (1976).
- [Kohlrausch1863] F. Kohlrausch: Über die elastische Nachwirkung bei der Torsion, Poggendorffs Annalen der Physik **119**, 337 (1863).
- [Kondow1994] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi und T. Mozume, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1056 (1994).
- [Kondow1996a] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki und Y. Yazawa, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1273 (1996).
- [Kondow1996b] M. Kondow, S. Natatsuka, T. Kitatani, Y. Yazawa und M. Okai, Electron. Lett. **32**, 2244 (1996).
- [Kunert2006a] B. Kunert, A. Klehr, S. Reinhard, K. Volz und W. Stolz, Electron. Lett. **42**, 601 (2006).
- [Kunert2006b] B. Kunert, K. Volz, J. Koch und W. Stolz, Appl. Phys. Lett. **88**, 182108 (2006).
- [Kurtz2001] S. Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin und N. Karam, Appl. Phys. Lett. **78**, 748 (2001).

- [Landolt_a] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Band 17 a, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [Landolt_b] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Band 22 a, Springer-Verlag, Berlin (1987).
- [Larson2000] M. C. Larson, C. W. Coldren, S. G. Spruytte, H. E. Petersen und J. S. Harris, IEEE Photonics Technology Letters **12**, 1598 (2000).
- [Leheny1975] R. F. Leheny und J. Shah, Phys. Rev. B **12**, 3268 (1975).
- [Leibiger2000] G. Leibiger, V. Gottschalch, B. Rheinländer, J. Šik und M. Schubert, Appl. Phys. Lett. **77**, 1650 (2000).
- [Leibiger2002] G. Leibiger, V. Gottschalch, M. Schubert, G. Benndorf und R. Schwabe, Phys. Rev. B **65**, 245207 (2002).
- [Li2003] W. Li, J. B. Héroux und W. I. Wang, J. Appl. Phys. **94**, 4248 (2003).
- [Lightowlers1974] E. C. Lightowlers, J. C. North und O. G. Lorimor, J. Appl. Phys. **45**, 2191 (1974).
- [Lindsay1999] A. Lindsay und E. P. O'Reilly, Solid State Commun. **112**, 443 (1999).
- [Lindsay2001] A. Lindsay und E. P. O'Reilly, Solid State Commun. **118**, 313 (2001).
- [Lindsay2004a] A. Lindsay und E. P. O'Reilly, Phys. Rev. Lett. **93**, 196402 (2004).
- [Lindsay2004b] A. Lindsay und E. P. O'Reilly, Physica E **21**, 901 (2004).
- [Lindsay2007] A. Lindsay, persönliche Mitteilung (2007).
- [Lindsey1980] C. P. Lindsey und G. D. Patterson, J. Chem. Phys. **73**, 3348 (1980).
- [Liu1990a] X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick und W. Seifert, Appl. Phys. Lett. **56**, 1451 (1990).
- [Liu1990b] X. Liu, M.-E. Pistol und L. Samuelson, Phys. Rev. B **42**, 7504 (1990).
- [Logan1968] R. A. Logan, H. G. White und W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. **13**, 139 (1968).

- [Lorenz1968] M. R. Lorenz, G. D. Pettit und R. C. Taylor, Phys. Rev. **171**, 876 (1968).
- [Ma2005] B. S. Ma, F. H. Su, K. Ding, G. H. Li, Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin und C. W. Tu, Phys. Rev. B **71**, 045213 (2005).
- [Makimoto1997] T. Makimoto, H. Saito, T. Nishida und N. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. **70**, 2984 (1997).
- [Mariette1980] H. Mariette, J. Chevallier und P. Leroux-Hugon, Phys. Rev. B **21**, 5706 (1980).
- [Masia2006] F. Masia, G. Pettinari, A. Polimeni, M. Felici, A. Miriametro, M. Capizzi, A. Lindsay, S. B. Healy, E. P. O'Reilly, A. Cristofoli, G. Bais, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli, A. Franciosi, P. J. Klar, K. Volz und W. Stolz, Phys. Rev. B **73**, 073201 (2006).
- [McSkimin1967] H. J. McSkimin, A. Jayaraman und P. Andreatch, Jr., J. Appl. Phys. **38**, 2362 (1967).
- [McSkimin1968] H. J. McSkimin, A. Jayaraman, P. Andreatch, Jr. und T. B. Bateman, J. Appl. Phys. **39**, 4127 (1968).
- [Migliorato1974] P. Migliorato, G. Margaritondo, P. Perfetti und D. Margadonna, Solid State Commun. **14**, 893 (1974).
- [Miller1985] R. C. Miller, A. C. Gossard und D. A. Kleinman, Phys. Rev. B **32**, 5443 (1985).
- [Miyoshi1993] S. Miyoshi, H. Yaguchi, K. Onabe, R. Ito und Y. Shiraki, Appl. Phys. Lett. **63**, 3506 (1993).
- [Müller1981] U. Müller, K. Dehnicke und J. Weidlein: Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1981).
- [Munich] The Munich SPR-KKR package, version 3.6, H. Ebert *et al.*, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>.
- [Murdin2002] B. N. Murdin, A. R. Adams, P. Murzyn, C. R. Pidgeon, I. V. Bradley, J.-P. R. Wells, Y. H. Matsuda, N. Miura, T. Burke und A. D. Johnson, Appl. Phys. Lett. **81**, 256 (2002).
- [Murnaghan1944] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **30**, 244 (1944).
- [Nelmes1997] R. J. Nelmes, M. I. McMahon und S. A. Belmonte, Phys. Rev. Lett. **79**, 3668 (1997).

- [Nelson1964] D. F. Nelson, L. F. Johnson und M. Gershenzon, Phys. Rev. **135**, A1399 (1964).
- [Niebling2006] T. Niebling, T. Lapp, J. Kampmann, P. J. Klar, W. Heimbrodt, B. Kunert, K. Volz und W. Stolz, Physica E **32**, 222 (2006).
- [Niebling2007] T. Niebling: Energietransferprozesse zwischen isovalenten Zentren in Halbleitern, Diplomarbeit, Marburg (2007).
- [O'Reilly1999] E. P. O'Reilly und A. Lindsay, phys. status solidi (b) **216**, 131 (1999).
- [Patanè2005] A. Patanè, J. Endicott, J. Ibáñez, P. N. Brunkov, L. Eaves, S. B. Healy, A. Lindsay, E. P. O'Reilly und M. Hopkinson, Phys. Rev. B **71**, 195307 (2005).
- [Perkins1999] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson und S. R. Kurtz, Phys. Rev. Lett. **82**, 3312 (1999).
- [Perkins2001] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, J. F. Geisz und D. J. Friedman, Phys. Rev. B **64**, 121301(R) (2001).
- [Pohl1989] U. W. Pohl und W. Busse, J. Chem. Phys. **90**, 6877 (1989).
- [Polimeni2001] A. Polimeni, G. Baldassarri H. v. H., M. Bissiri, M. Capizzi, M. Fischer, M. Reinhardt und A. Forchel, Phys. Rev. B **63**, 201304(R) (2001).
- [Polimeni2002] A. Polimeni, G. Baldassarri Höger von Högersthal, M. Bissiri, M. Capizzi, A. Frova, M. Fischer, M. Reinhardt und A. Forchel, Semicond. Sci. Technol. **17**, 797 (2002).
- [Polimeni2003] A. Polimeni, M. Bissiri, M. Felici, M. Capizzi, I. A. Buyanova, W. M. Chen, H. P. Xin und C. W. Tu, Phys. Rev. B **67**, 201303(R) (2003).
- [Pozina1998] G. Pozina, I. Ivanov, B. Monemar, J. V. Thordson und T. G. Andersson, J. Appl. Phys. **84**, 3830 (1998).
- [Prokofyeva1998] T. Prokofyeva, T. Sauncy, M. Seon, M. Holtz, Y. Qiu, S. Nikishin und H. Temkin, Appl. Phys. Lett. **73**, 1409 (1998).
- [Ramakrishnan2002] A. Ramakrishnan, G. Steinle, D. Supper, C. Degen und G. Ebbinghaus, Electron. Lett. **38**, 322 (2002).
- [Riechert2002] H. Riechert, A. Ramakrishnan und G. Steinle, Semicond. Sci. Technol. **17**, 892 (2002).
- [Rubel2004] O. Rubel, K. Volz, T. Torunski, S. D. Baranovskii, F. Grosse und W. Stolz, Appl. Phys. Lett. **85**, 5908 (2004).

- [Sato1998] S. Sato und S. Satoh, J. Crystal Growth **192**, 381 (1998).
- [Sato2002] T. Sato und M. Imai, J. Appl. Phys. **91**, 6266 (2002).
- [Schlichenmaier2005] C. Schlichenmaier, A. Thränhardt, T. Meier, S. W. Koch, W. W. Chow, J. Hader und J. V. Moloney, Appl. Phys. Lett. **87**, 261109 (2005).
- [Schmeltzer1980] D. Schmeltzer und R. Beserman, Phys. Rev. B **22**, 6330 (1980).
- [Scifres1971] D. R. Scifres, N. Holonyak, Jr., C. B. Duke, G. G. Kleiman, A. B. Kunz, M. G. Craford, W. O. Groves und A. H. Herzog, Phys. Rev. Lett. **27**, 191 (1971).
- [Shan1999] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson und S. R. Kurtz, Phys. Rev. Lett. **82**, 1221 (1999).
- [Shan2000a] W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. Wu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. P. Xin und C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. **76**, 3251 (2000).
- [Shan2000b] W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz und C. Nauka, Phys. Rev. B **62**, 4211 (2000).
- [Singh1989] M. Singh und J. Weber, Appl. Phys. Lett. **54**, 424 (1989).
- [Skierbiszewski2005] C. Skierbiszewski, P. Pfeffer und J. Lusakowski, Phys. Rev. B **71**, 205203 (2005).
- [Stokowski1972] S. E. Stokowski und D. D. Sell, Phys. Rev. B **5**, 1636 (1972).
- [Sturge1962] M. D. Sturge, Phys. Rev. **127**, 768 (1962).
- [Teicher1984] M. Teicher, R. Beserman, M. V. Klein und H. Morkoç, Phys. Rev. B **29**, 4652 (1984).
- [Teweldeberhan2007] A. M. Teweldeberhan: First-principles study of localized vibrational modes in dilute nitride semiconductors, Dissertation, Cork (2007).
- [Thomas1965] D. G. Thomas, J. J. Hopfield und C. J. Frosch, Phys. Rev. Lett. **15**, 857 (1965).
- [Thomas1966] D. G. Thomas und J. J. Hopfield, Phys. Rev. **150**, 680 (1966).
- [Thränhardt2004] A. Thränhardt, S. Becker, C. Schlichenmaier, I. Kuznetsova, T. Meier, S. W. Koch, J. Hader, J. V. Moloney und W. W. Chow, Appl. Phys. Lett. **85**, 5526 (2004).

- [Thränhardt2005] A. Thränhardt, I. Kuznetsova, C. Schlichenmaier, S. W. Koch, L. Shterengas, G. Belenky, J.-Y. Yeh, L. J. Mawst, N. Tansu, J. Hader, J. V. Moloney und W. W. Chow, Appl. Phys. Lett. **86**, 201117 (2005).
- [Tomić2004] S. Tomić, E. P. O'Reilly, P. J. Klar, H. Grüning, W. Heimbrodt, W. M. Chen und I. Buyanova, Phys. Rev. B **69**, 245305 (2004).
- [Tomić2005a] S. Tomić und E. P. O'Reilly, Phys. Rev. B **71**, 233301 (2005).
- [Tomić2005b] S. Tomić *et al.*, CCLRC Technical Report DL-TR-2005-001, ISSN 1362-0207 (2005).
- [Tomić2007] S. Tomić, persönliche Mitteilung (2007).
- [Ueno1994] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura und K. Takemura, Phys. Rev. B **49**, 14 (1994).
- [Veal2005] T. D. Veal, L. F. J. Piper, S. Jollands, B. R. Bennett, P. H. Jefferson, P. A. Thomas, C. F. McConville, B. N. Murdin, L. Buckle, G. W. Smith und T. Ashley, Appl. Phys. Lett. **87**, 132101 (2005).
- [Venkateswaran1991] U. D. Venkateswaran, L. J. Ciu, B. A. Weinstein und F. A. Chambers, Phys. Rev. B **43**, 1875 (1991).
- [Ves1985] S. Ves, K. Strössner, C. K. Kim und M. Cardona, Solid State Commun. **55**, 327 (1985).
- [Vetterhöffer1996] J. Vetterhöffer, J. Wagner und J. Weber, Phys. Rev. Lett. **77**, 5409 (1996).
- [Volz2003] K. Volz, J. Koch, B. Kunert und W. Stolz, J. Crystal Growth **248**, 451 (2003).
- [Vurgaftman2001] I. Vurgaftman, J. R. Meyer und L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).
- [Wagner1988] J. Wagner, Appl. Phys. Lett. **52**, 1158 (1988).
- [Wagner2000] J. Wagner, K. Köhler, P. Ganser und N. Herres, Appl. Phys. Lett. **77**, 3592 (2000).
- [Wagner2001] J. Wagner, T. Geppert, K. Köhler, P. Ganser und N. Herres, J. Appl. Phys. **90**, 5027 (2001).
- [Weber2000] W. H. Weber und R. Merlin (Hrsg.): Raman Scattering in Materials Science, Springer-Verlag, S. 19 (2000).
- [Weinstein2003] B. A. Weinstein, S. R. Stambach, T. M. Ritter, J. O. Maclean und D. J. Wallis, Phys. Rev. B **68**, 035336 (2003).

- [Weir1989] S. T. Weir, Y. K. Vohra, C. A. Vanderborgh und A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **39**, 1280 (1989).
- [Weyers1992] M. Weyers, M. Sato und H. Ando, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L853 (1992).
- [Williams1970] G. Williams und D. C. Watts, Trans. Fara. Soc. **66**, 80 (1970).
- [Wolford1976a] D. J. Wolford, B. G. Streetman, R. J. Nelson und N. Holonyak, Jr., Appl. Phys. Lett. **28**, 711 (1976).
- [Wolford1976b] D. J. Wolford, B. G. Streetman, W. Y. Hsu, J. D. Dow, R. J. Nelson und N. Holonyak, Jr., Phys. Rev. Lett. **36**, 1400 (1976).
- [Wolford1984] D. J. Wolford, J. A. Bradley, K. Fry und J. Thompson, Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors, Springer-Verlag New York, S. 627 (1984).
- [Xin2000a] H. P. Xin, R. J. Welty und C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. **77**, 1946 (2000).
- [Xin2000b] H. P. Xin, C. W. Tu, Y. Zhang und A. Mascarenhas, Appl. Phys. Lett. **76**, 1267 (2000).
- [Yoğurtçu1981] Y. K. Yoğurtçu, A. J. Miller und G. A. Saunders, J. Phys. Chem. Solids **42**, 49 (1981).
- [Yoon2003] S. Yoon, M. J. Seong, J. F. Geisz, A. Duda und A. Mascarenhas, Phys. Rev. B **67**, 235209 (2003).
- [Yu1996] P. Y. Yu und M. Cardona:
Fundamentals of Semiconductors, Springer-Verlag (1996).
- [Zallen1964] R. Zallen und W. Paul, Phys. Rev. **134**, A1628 (1964).
- [Zhang2000] Y. Zhang, B. Fluegel, A. Mascarenhas, H. P. Xin und C. W. Tu, Phys. Rev. B **62**, 4493 (2000).
- [Zhang2003] Y. Zhang, B. Fluegel, M. C. Hanna, J. F. Geisz, L.-W. Wang und A. Mascarenhas, phys. status solidi (b) **240**, 396 (2003).

Anhang A: Publikationsliste

P. J. Klar, L. Chen, M. Güngerich, W. Heimbrod, D. Kempe, N. Oberender und M. Fröba: Template-induced structural phase transition of GeS_2 and GeSe_2 in organic-inorganic hybrid mesostructures. *Physica E* **13**, 1259 (2002).

P. J. Klar, H. Grüning, M. Güngerich, W. Heimbrod, J. Koch, T. Torunski, W. Stolz, A. Polimeni und M. Capizzi: Global changes of the band structure and the crystal lattice of $\text{Ga}(\text{N},\text{As})$ due to hydrogenation. *Phys. Rev. B* **67**, 121206 (2003).

P. J. Klar, H. Grüning, L. Chen, T. Hartmann, D. Golde, M. Güngerich, W. Heimbrod, J. Koch, K. Volz, B. Kunert, T. Torunski, W. Stolz, A. Polimeni, M. Capizzi, Gh. Dumitras, L. Geelhaar und H. Riechert: Unusual properties of metastable $(\text{Ga},\text{In})(\text{N},\text{As})$ containing semiconductor structures. *IEE Proc.-Optoelectron.* **150**, 28 (2003).

Y. Zhang, S. G. Ebbinghaus, A. Weidenkaff, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, P. J. Klar, M. Güngerich und A. Reller: Controlled iron-doping of macrot textured nanocrystalline titania. *Chem. Mater.* **15**, 4028 (2003).

M. Güngerich, P. J. Klar, W. Heimbrod, J. Koch, W. Stolz, M. P. Halsall und P. Harmer: Vibrational properties of $\text{GaAs}_{0.915}\text{N}_{0.085}$ under hydrostatic pressures up to 20 GPa. *Phys. Rev. B* **71**, 075201 (2005).

A. Rachel, S. G. Ebbinghaus, M. Güngerich, P. J. Klar, J. Hanss, A. Weidenkaff und A. Reller: Tantalum and niobium perovskite oxynitrides: Synthesis and analysis of the thermal behaviour. *Thermochimica acta* **438**, 134 (2005).

G. Bisognin, D. De Salvador, A. V. Drigo, E. Napolitani, A. Sambo, M. Berti, A. Polimeni, M. Felici, M. Capizzi, M. Güngerich, P. J. Klar, G. Bais, F. Jabeen, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli und A. Franciosi: Hydrogen-nitrogen complexes in dilute nitride alloys: Origin of the compressive lattice strain. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 061904 (2006).

M. Güngerich, P. J. Klar, W. Heimbrod, K. Volz, K. Köhler, J. Wagner, A. Polimeni, M. Capizzi, H. Ch. Alt und Y. V. Gomeniuk: Correlation of band formation and local vibrational mode structure in $\text{Ga}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ with $0 \leq x \leq 0.03$. *phys. status solidi (c)* **3**, 619 (2006).

J. Morell, M. Güngerich, G. Wolter, J. Jiao, M. Hunger, P. J. Klar und M. Fröba: Synthesis and characterization of highly ordered bifunctional aromatic periodic mesoporous organosilicas with different pore sizes. *J. Mater. Chem.* **16**, 2809 (2006).

M. Güngerich, P. J. Klar, W. Heimbrod, G. Weiser, J. F. Geisz, C. Harris, A. Lindsay und E. P. O'Reilly: Experimental and theoretical investigation of the conduction band edge of $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$. *Phys. Rev. B* **74**, 241202(R) (2006).

T. Henning, J. J. Brandner, L. Eichhorn, K. Schubert, M. Schreiber, M. Güngerich, H. Günther, P. J. Klar, V. Rebbin und M. Fröba: Selective adsorption of solvents in a multiscale device. *Microfluid Nanofluid* **3**, 299 (2006).

P. J. Klar, J. Teubert, M. Güngerich, T. Niebling, H. Grüning, W. Heimbrod, K. Volz, W. Stolz, A. Polimeni, M. Capizzi, E. P. O'Reilly, A. Lindsay, M. Galuppi, L. Geelhaar, H. Riechert und S. Tomić: Hydrostatic pressure experiments on dilute nitride alloys. *phys. status solidi (b)* **244**, 24 (2007).

M. P. Jackson, M. P. Halsall, M. Güngerich, P. J. Klar, W. Heimbrod und J. F. Geisz: Vibrational properties of GaP und $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ under hydrostatic pressures up to 30 GPa. *phys. status solidi (b)* **244**, 336 (2007).

Anhang B: Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Wolfram Heimbrodts danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die unzähligen fruchtbaren Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Peter J. Klar gebührt mein Dank für die jahrelange intensive Betreuung, die Einarbeitung in die verschiedenen experimentellen Methoden und die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der AG Heimbrodts, Dr. Gunnar Blume, Manuel Demper, Matthias Elm, Dr. Horst Falk, Dr. Heiko Grüning, Dr. Thorsten Hartmann, Prof. Dr. Wolfram Heimbrodts, Stephanie Jankowski, Jens Kampmann, Christian Karcher, Dr. Limei Klar, Prof. Dr. Peter J. Klar, Björn Metzger, Tobias Niebling, Marc Rohe, Martin Schreiber, Jörg Teubert und Dr. Shuangli Ye (in alphabetischer Reihenfolge), danke ich für das angenehme Miteinander im Büro und die anregenden Gespräche bei zahlreichen geselligen Gruppenbesprechungen.

Auch allen anderen Mitarbeitern der AG experimentelle Halbleiterphysik, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen, sei an dieser Stelle gedankt.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Weiser danke ich für die Hilfe bei der Verwendung der Bedampfungsanlage und des Meßplatzes für Elektromodulationsspektroskopie.

Den Mitarbeitern des Zentralen Materiallabors des Wissenschaftlichen Zentrums für Materialwissenschaften, insbesondere Herrn Prof. Dr. Wolfgang Stolz, Frau Dr. Kerstin Volz und Frau Dr. Bernardette Kunert, sei für die Bereitstellung von Proben und die Durchführung von Messungen zur Materialcharakterisierung gedankt.

Ebenso danke ich Herrn Dr. John F. Geisz und Frau Dr. Sarah R. Kurtz vom National Renewable Energy Laboratory in Golden für die wunschgemäße Herstellung und Zusendung von Proben.

Herrn Dr. Matthew P. Halsall und seinen Mitarbeitern sei für die Gastfreundschaft und die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei meinen Forschungsaufenthalten an der University of Manchester gedankt.

Herrn Prof. Dr. Joachim Wagner und Herrn Dr. Klaus Köhler danke ich für die Unterstützung bei gemeinsamen Forschungsarbeiten am Fraunhofer-Institut in Freiburg und die Bereitstellung von Proben.

Herrn Prof. Dr. Hans Christian Alt und Herrn Dr. Yuri V. Gomeniuk gilt mein Dank für die Betreuung bei gemeinsamen Messungen an der Fachhochschule München.

Herrn Dr. Stanko Tomić danke ich für die tatkräftige Hilfe bei der Auswertung von EXAFS-Experimenten und seine Gastfreundschaft während meines Aufenthalts am Daresbury Laboratory.

Herrn Dr. David Batchelor gebührt mein Dank für die intensive Betreuung während der Messungen am BESSY in Berlin.

Herrn Prof. Dr. Eoin P. O'Reilly und seinen Mitarbeitern Dr. Andrew Lindsay und Dr. Clive Harris am Tyndall National Institute sowie Herrn Dr. Oleg Rubel danke ich für die Entwicklung der theoretischen Modelle, die meine experimentellen Arbeiten begleiteten.

Den Mitarbeitern des Elektroniklabors und der Feinmechanischen Werkstatt sei für die kompetente und unbürokratische Hilfe bei technischen Problemen im Labor gedankt.

Den Sekretärinnen Anne Ehlers, Annegret Webel, Ursula Stoffregen, Gudrun Schäfer-Lehnhoff und Marina Koch danke ich für ihre Hilfsbereitschaft in administrativen Angelegenheiten.

Dem Graduiertenkolleg „Electron-Electron Interactions in Solids“ und dessen Sprecher Prof. Dr. Florian Gebhard sowie der DFG-Forschergruppe 483 „Metastable Compound Semiconductor Systems and Heterostructures“ und deren Sprecher Prof. Dr. Wolfgang

Stolz gebührt mein Dank für die finanzielle Unterstützung meiner Forschungs- und Konferenzreisen.

Dem Lauftreff des Zentrums für Hochschulsport der Philipps-Universität, insbesondere seinem Leiter Thiemo Urban, danke ich für die vielen gemeinsame Läufe, die für die nötige Abwechslung nach der Arbeit gesorgt haben und die wohl schönste Anwendung der klassischen Mechanik darstellen.

Besonders herzlicher Dank gilt meinen Eltern, Helga und Dieter Güngerich, meiner Großmutter Katharina Krauß und meiner Schwester Judith Güngerich für die jahrelange Unterstützung während meines Studiums und den unverzichtbaren familiären Rückhalt.

Anhang C: Lebenslauf

Zur Person

Name Martin Güngerich
Geboren am 21. Oktober 1975 in Marburg/Lahn

Schulbildung

Grundschule 1982 – 1986 Grundschule Wetter
Gymnasium 1986 – 1995 Edertalschule Frankenberg
Abitur Sommer 1995 in Frankenberg

Studium

1. Studiengang Physik Diplom, Philipps-Universität Marburg, seit WS 1995/96.
Vordiplom im April 2000 in Marburg.

Studienabschluß Diplom im September 2003 in Marburg.
Titel der Diplomarbeit: „*Ramanspektroskopie an Phononen und Plasmonen in epitaktischen Ga(N,As)-Schichten*“.

2. Studiengang Physik und Chemie für das Lehramt an Gymnasien, Philipps-Universität Marburg, seit WS 1997/98.
Zwischenprüfung im Oktober 1999 in Marburg.

Hilfskrafttätigkeiten

WS 2000/01 und SS 2001 als studentische Hilfskraft für Praktikumsausgabe am FB Physik der Universität Marburg.

WS 2001/02 als studentische Hilfskraft im Praktikum für Med.-techn. Assistenten am FB Physik der Universität Marburg.

Beruflicher Werdegang

Seit 1.10.2003 wissenschaftlicher Angestellter in der AG „Experimentelle Halbleiterphysik“ am FB Physik der Universität Marburg.
Projektarbeit im Rahmen der DFG-Forschergruppe 483 „Metastable Compound Semiconductor Systems and Heterostructures“.

